

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A01N 43/54 // (A01N 43/54, 43:78, 43:76, 43:56, 43:40, 43:32, 43:18, 43:16, 43:10, 43:08) | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/08952 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. März 1997 (13.03.97) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03861 (22) Internationales Anmeldedatum: 3. September 1996 (03.09.96) (30) Prioritätsdaten: 195 32 752.7 5. September 1995 (05.09.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). KÖHLE, Harald [DE/DE]; Am Büschel 13, D-67273 Bobenheim (DE). RETZLAFF, Günter [DE/DE]; Schillerstrasse 34, D-67354 Römerberg (DE). AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagem-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 3, D-67434 Hambach (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER; Postfach 86 06 49, D-81633 München (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, MX, NZ, PL, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: FUNGICIDAL AGENTS AND METHOD (54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN (57) Abstract <p>The invention concerns fungicidal agents which contain as active substances fenazaquine and at least one amide compound of formula (I), $A - CO - NR^1R^2$, in which A, R^1 and R^2 have the meanings given in the description. The agents according to the invention can be used in particular against botrytis.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, die als Wirkstoffe Fenazaquin und wenigstens eine Amidverbindung der Formel (I) $A - CO - NR^1R^2$ enthalten, worin A, R^1 und R^2 die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen. Die erfindungsgemäßen Mittel sind insbesondere zur Bekämpfung von Botrytis brauchbar.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

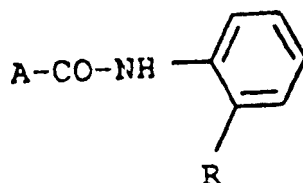
| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien | GB | Vereinigtes Königreich | MX | Mexiko |
| AT | Österreich | GE | Georgien | NE | Niger |
| AU | Australien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BB | Barbados | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BE | Belgien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BF | Burkina Faso | IE | Irland | PL | Polen |
| BG | Bulgarien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BJ | Benin | JP | Japan | RO | Rumänien |
| BR | Brasilien | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| BY | Belarus | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CA | Kanada | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea | SG | Singapur |
| CG | Kongo | KZ | Kasachstan | SI | Slowenien |
| CH | Schweiz | LI | Liechtenstein | SK | Slowakei |
| CI | Côte d'Ivoire | LK | Sri Lanka | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LR | Liberia | SZ | Swasiland |
| CN | China | LK | Litauen | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| EE | Estland | MG | Madagaskar | UG | Uganda |
| ES | Spanien | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | MN | Mongolei | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MR | Mauretanien | VN | Vietnam |
| GA | Gabon | MW | Malawi | | |

MITTEL UND VERFAHREN ZUR BEKÄMPFUNG VON SCHADPILZEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Bekämpfung von
5 Schadpilzen sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter
Anwendung derartiger Mittel.

Die EP-A-545 099 beschreibt Anilidverbindungen der Formel

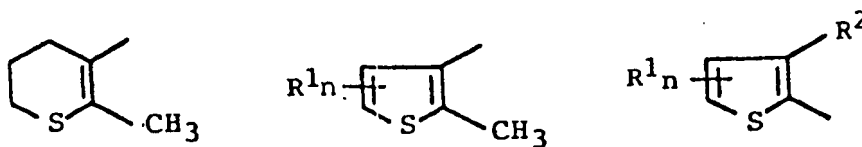
10



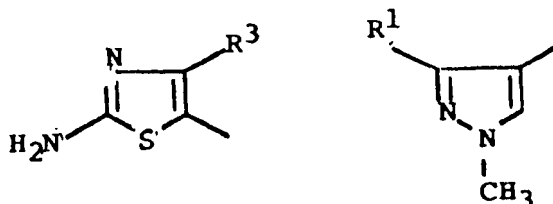
worin A für Phenyl, das in 2-Stellung durch Methyl, Trifluor-
15 methyl, Chlor, Brom oder Jod substituiert ist oder für bestimmte
aromatische oder nicht-aromatische heterocyclische Reste, die
gegebenenfalls durch Methyl, Chlor oder Trifluormethyl substitu-
iert sein können, steht und R für bestimmte aliphatische oder
cycloaliphatische Reste, die gegebenenfalls durch Halogen
20 substituiert sein können, oder für Phenyl, das gegebenenfalls
durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Halogen
substituiert ist, steht. Diese Verbindungen sind zur Bekämpfung
von Botrytis brauchbar.

25 Die EP-A-589 301 beschreibt Anilidverbindungen der gleichen
Formel, worin A einen cyclischen Rest der Formeln bedeutet:

30

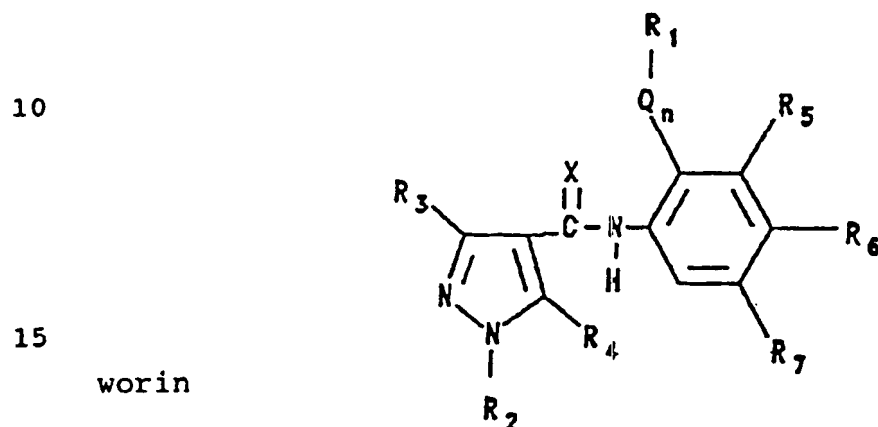


35



worin R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl steht; R^2 für Halogen oder C_1 - C_4 -Alkyl steht; R^3 für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Halogenalkyl steht; n für 1 oder 2 steht; und R im wesentlichen die oben angegebenen Bedeutungen besitzt. Diese Verbindungen sind ebenfalls zur Behandlung von Botrytis brauchbar.

Die WO 93/11117 beschreibt Verbindungen der Formel



Q für C_1 - C_3 -Alkyl, C_2 - C_3 -Alkenyl, C_2 - C_3 -Alkynyl, $-(CH_2)_mCH=$ oder $-(CH_2)_m-X-CH_2)m$ -steht;

20 n für 0 oder 1 steht;

jedes m unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3 steht;

jedes x unabhängig für O oder S steht;

25

R^1 für bestimmte alicyclische Reste steht;

R^2 für Wasserstoff, fluoriertes Methyl, Methyl, Ethyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_3 - C_6 -Chloralkyl, Phenyl, Alkylthioalkyl, Alkoxyalkyl, Halogenalkylthioalkyl, Halogenalkoxyalkyl oder Hydroxyalkyl steht;

R^3 für Halogenmethyl, Halogenmethoxy, Methyl, Ethyl, Halogen, Cyano, Methylthio, Nitro, Aminocarbonyl oder Aminocarbonylmethyl steht;

35 R^4 für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;

R^5 , R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Wasserstoff, Halogen, Cyano, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkynyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_3 - C_4 -Cycloalkyl und Halogenmethoxy. Diese Verbindungen sind fungizid wirksam.

5

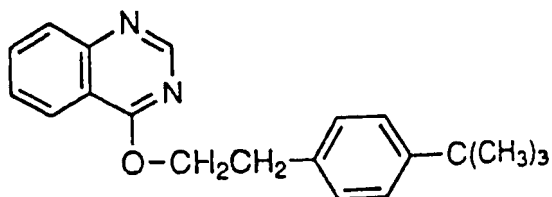
Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Möglichkeit zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere Botrytis zur Verfügung zu stellen.

10 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit einem Mittel gelöst wird, welches als Wirkstoffe das als Akarizid bekannte Fenazaquin (The Pesticide Manual, 10. Ausgabe, 1994; CAS Reg. Nr. 120928-09-8) und Amidverbindungen der nachfolgend erläuterten Formel I enthält.

15

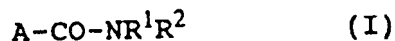
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, die in einem festen oder flüssigen Träger Fenazaquin der Formel:

20



25

und wenigstens eine Amidverbindung der nachfolgenden Formel I enthalten:



30

worin

A für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter O, N und S, steht;

35

wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF_2 , CF_3 , Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;

R^1 für ein Wasserstoffatom steht;

R^2 für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenylgruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe mit einem gesättigten, 5-gliedrigen Ring kondensiert sein kann, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O und S, aufweisen kann.

25

Die erfindungsgemäßen Mittel wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere Botrytis besonders geeignet.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder
35 verzweigte C_1 - C_{12} -Alkyl- und insbesondere C_1 - C_6 -Alkylgruppen.

Beispiele für Alkylgruppen sind Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Decyl, Dodecyl.

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethan/- oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

Die obigen Ausführungen zur Alkylgruppe und Halogenalkylgruppe gelten in entsprechender Weise für die Alkyl- und Halogenalkylgruppe in Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl.

Die Alkenylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C_3 - C_{12} -Alkenylgruppen und insbesondere C_3 - C_6 -Alkenylgruppen. Beispiele für Alkenylgruppen sind 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-

pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 5 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und 3-Methyl-2-pentenyl.

- 10 Die Alkenylgruppe kann mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, partiell oder vollständig halogeniert sein. Vorzugsweise weist sie 1 bis 3 Halogenatome auf.

Die Alkynylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkynylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige und 15 verzweigte C₃-C₁₂-Alkynylgruppen und insbesondere C₃-C₆-Alkynylgruppen. Beispiele für Alkynylgruppen sind 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 20 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkynyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl. 25

Die obigen Ausführungen zur Alkenylgruppe und deren Halogensubstituenten sowie zur Alkynylgruppe gelten in entsprechender Weise 30 für Alkenyloxy und Alkynyloxy.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₃-C₆-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, 35 weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylreste als Substituenten

auf.

Cycloalkenyl steht vorzugsweise für eine C₄-C₆-Cycloalkenylgruppe, wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl. Wenn die Cycloalkenylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylreste als Substituenten auf.

Bei einer Cycloalkoxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₆-Cycloalkoxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkoxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylreste als Substituenten auf.

Bei der Cycloalkenyloxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C₅-C₆-Cycloalkenyloxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkenyloxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3 C₁-C₄-Alkylreste als Substituenten auf.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl.

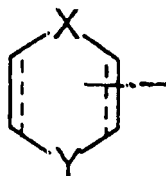
Wenn A für eine Phenylgruppe steht, so kann diese einen, zwei oder drei der oben erwähnten Substituenten in beliebiger Position aufweisen. Vorzugsweise sind diese Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Halogen, insbesondere Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt weist die Phenylgruppe einen Substituenten in 2-Position auf.

Wenn A für einen 5-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich insbesondere um einen Furyl-, Thiazolyl-, Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Oxazolyl-, Thienyl-, Triazolyl- oder Thiadiazolylrest oder um die entsprechenden Dihydro- oder Tetrahydroderivate davon. Ein Thiazolyl- oder Pyrazolylrest ist bevorzugt.

Wenn A für einen 6-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich dabei insbesondere um einen Pyridylrest oder einen Rest der

8

Formel:

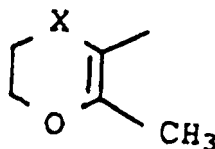


5

10 worin einer der Reste X und Y für O, S oder NR^9 steht, wobei R^9 für H oder Alkyl steht und der andere der Reste X und Y für CH_2 , S, SO, SO_2 oder NR^9 steht. Die gestrichelte Linie bedeutet, daß gegebenenfalls eine Doppelbindung vorhanden sein kann.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus um einen Pyridylrest, insbesondere einen 3-Pyridylrest, oder um einen Rest der Formel

15



20

(A3)

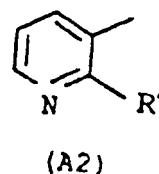
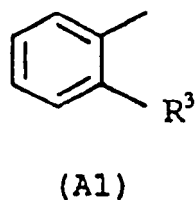
worin X für CH_2 , S, SO oder SO_2 steht.

25 Die erwähnten heterocyclischen Reste können gegebenenfalls 1, 2 oder 3 der oben genannten Substituenten aufweisen, wobei diese Substituenten vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl oder Trifluormethyl.

30 Besonders bevorzugt steht A für einen Rest der Formeln:

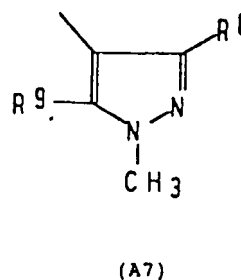
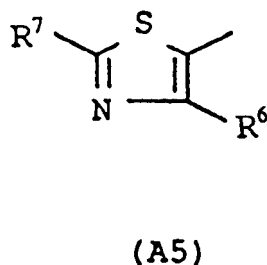
35

5



10

15



20

25 worin R^3 , R^4 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere Methyl, Halogen, insbesondere Chlor, CHF_2 oder CF_3 stehen.

30

Der Rest R^1 in der Formel I steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

Der Rest R^2 in der Formel I steht vorzugsweise für einen Phenylrest. Vorzugsweise weist R^2 mindestens einen Substituenten auf, der insbesondere bevorzugt in 2-Stellung vorhanden ist. Vorzugsweise ist der Substituent (oder sind die Substituenten) ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Halogen oder Phenyl.

35

Die Substituenten des Restes R^2 können ihrerseits wieder substituiert sein. Die aliphatischen oder cycloaliphatischen Substituenten können dabei partiell oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert oder chloriert, sein. Vorzugsweise weisen sie 1, 2 oder 3 Fluor- oder Chloratome auf. Wenn der Substituent des Restes R^2 eine Phenylgruppe ist, so kann diese vorzugsweise mit 1 bis 3 Halogenatomen, insbesondere Chloratomen, und/oder mit einem Rest substituiert sein, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Alkyl und Alkoxy. Besonders bevorzugt ist die Phenylgruppe mit einem Halogenatom in p-Position substituiert, d.h. der besonders bevorzugte Substituent des Restes R^2 ist ein p-halogensubstituierter Phenylrest. Der Rest R^2 kann auch mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert sein, wobei dieser Ring seinerseits 1 bis 3 Alkylsubstituenten aufweisen kann.

R^2 steht dann beispielsweise für Indanyl, Thiaindanyl und Oxaindanyl. Bevorzugt sind Indanyl und 2-Oxaindanyl, die insbesondere über die 4-Stellung an das Stickstoffatom gebunden sind.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin A die folgenden Bedeutungen besitzt:

Phenyl, Pyridyl, Dihdropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht A für: Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;

Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluor-

methyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

2-Methyl-5,6-dihdropyran-3-yl;

- 5 2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-Oxid oder 4,4-Dioxid davon;

2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung durch Methyl substituiert ist;

10

Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

- 15 Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

- 20 1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder

Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.

25

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin R^2 für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der oben genannten

30

Substituenten.

- Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin R^2 für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung
35 einen der folgenden Substituenten aufweist:

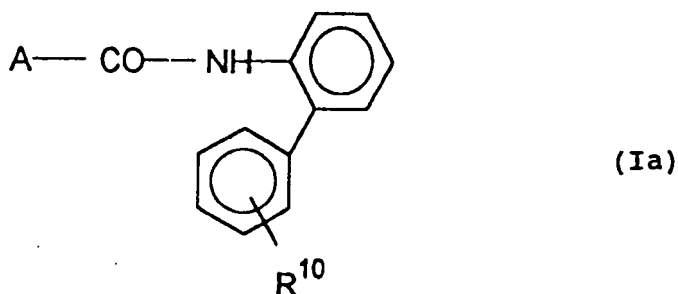
C_3 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkenyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyloxy, Cyclo-

alkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein können,

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio und C₁-C₄-Halogenalkylthio, substituiert ist,

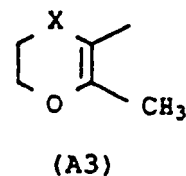
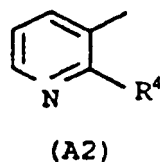
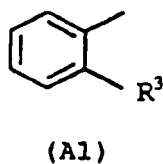
Indanyl oder Oxaindanyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel Ia,

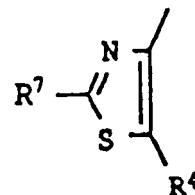
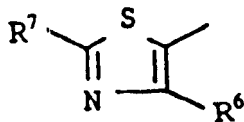
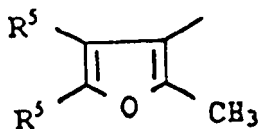


worin

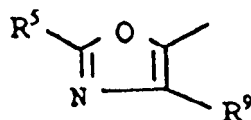
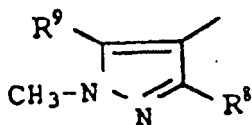
A für



5



10



15

steht;

20

X für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO₂) steht,

R³ für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,

25

R⁴ für Trifluormethyl oder Chlor steht,

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

R⁶ für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R⁷ für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,

30

R⁸ für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

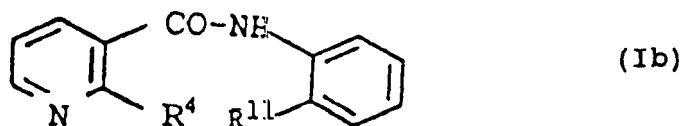
R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R¹⁰ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Halogen steht.

35

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel Ib

5



10

worin

R⁴ für Halogen steht und

R¹¹ für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.

15 Brauchbare Amidverbindungen sind in der EP-A-545 099 und 589 301, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird, genannt.

Die Herstellung der Amidverbindungen der Formel I ist beispielsweise aus der EP-A-545 099 oder 589 301 bekannt oder kann nach
20 analogen Verfahren erfolgen.

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein geringer Anteil an Amidverbindung der Formel I. Vorzugsweise setzt man Fenazaquin und die Amidverbindung in einem Gewichtsver-
25 hältnis ein, das im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, liegt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die
30 Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einem erfindungsgemäßen Mittel behandelt, wobei die Anwendung der Wirkstoffe Fenazaquin und Amidverbindung gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.

35

Die erfindungsgemäßen Mittel können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

10

Normalerweise werden die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt.

15 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfs-
20 lösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid)
25 und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylenfettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.
30

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von
35 Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta-

und Octadecanole, sowie Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isoctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylaryl-polyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe Fenazaquin und Amidverbindung im Gewichtsverhältnis von 8:1 enthalten, sind:

30

I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;

II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-

- Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- 5 III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 10 IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der
- 15 Diisobutyl-naphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97
- 20 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute
- 25 Haftfähigkeit;
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel
- 30 und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-
- 35 kondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die erfindungsgemäßen Mittel zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere gegen *Botrytis* aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam, (d.h. sie können von der behandelten Pflanze ohne Wirkungsverlust aufgenommen und gegebenenfalls in der Pflanze transportiert werden) und können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

Die Mittel werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Saatgüter, Pflanzen, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt.

Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

Speziell eignen sich die Mittel zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,
Erysiphe cichoracearum und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
Uncinula necator an Reben,
Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,
Helminthosporium-Arten an Getreide,
Septoria nodorum an Weizen,
Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,
Cercospora arachidicola an Erdnüssen,
Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste,

- Pyricularia oryzae an Reis,
Fusarium- und Verticillium-Arten an verschiedenen Pflanzen,
Alternaria-Arten an Gemüse und Obst,
Monilinia-Arten in Obst,
5 Sclerotinia-Arten in Raps und Gemüse.

Die Anwendung gegen Botrytis ist bevorzugt.

- Die Mittel können auch im Materialschutz (Holzschutz) eingesetzt
10 werden, z.B. gegen Paecilomyces variotii.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

- 15 Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,02 und 3 kg Wirkstoff pro ha.

- Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 50 g, vorzugsweise 0,01 bis 10 g je Kilogramm
20 Saatgut benötigt.

- Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch andere Wirkstoffe enthalten, z.B. Herbizide, Insektizide, Wachstumsregulatoren, Fungizide oder auch Düngemittel.
25

Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

- 30 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:
Schwefel,
Dithiocarbonate und deren Derivate, wie
35 Ferridimethyldithiocarbamat,
Zinkdimethyldithiocarbamat,

- Zinkethylenbisdithiocarbamat,
Manganethylenbisdithiocarbamat,
Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat,
Tetramethylthiuramdisulfide,
5 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat),
Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat),
N,N'-Polypropylen-bis(thiocarbamoyl)-disulfid,
Nitroderivate, wie
10 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat,
2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat,
5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester:
heterocyclische Substanzen, wie
15 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat,
2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin,
O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat,
5-Amino-1- β bis-(dimethylamino)-phosphinyl 0-3-phenyl-1,2,4-tria-
zol,
20 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
2-Thio-1,3-dithiolo β 4,5-b'chinoxalin,
1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester,
2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol,
2-(Furyl-(2))-benzimidazol,
25 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol,
N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid,
N-Trichlormethylthio-phthalimid,
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-
30 diamid,
5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol,
2-Rhodanmethylthiobenzthiazol,
1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol,
4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon,
35 Pyridin-2-thio-1-oxid,
8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,

- 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin,
2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid,
2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäureanilid,
2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid,
5 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid,
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid,
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid,
2-Methyl-benzoesäureanilid,
10 2-Jod-benzoesäureanilid,
N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetat,
Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid,
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan,
2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
15 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze,
N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmor-
pholin,
N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin,
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-
20 1H,1,2,4-triazol
1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl)-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-
1,2,4-triazol
N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harn-
stoff,
25 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-
butanon,
1-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-
butanol,
 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidinmethanol,
30 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin,
Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,
sowie verschiedene Fungizide, wie
35 Dodecylguanidinacetat,
3-[3-(3,5-Dimethyl)-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)]glutarimid,

- Hexachlorbenzol,
 DL-Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methyl-
 ester,
 5 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton,
 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester,
 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin,
 3-[3,5-Dichlorphenyl-(5-methyl-5-methoxymethyl)-1,3-oxazolidin-
 2,4-dion,
 10 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin,
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbon-
 säureimid,
 2-Cyano[N-(ethylaminocarbonyl)-2-methoximino]-acetamid,
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol,
 15 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol,
 N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-
 3-chlor-2-aminopyridin,
 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl-1H-1,2,4-triazol.
- 20 Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel wird
 anhand der folgenden Anwendungsbeispiele erläutert:

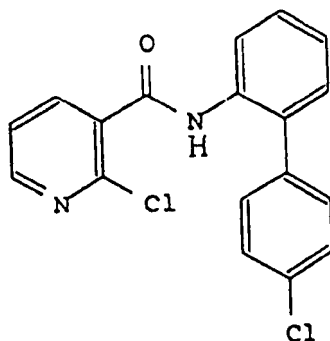
Anwendungsbeispiel 1

- 25 Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" wurden, nach-
 dem sich 4 - 5 Blätter gut entwickelt hatten, mit wäßrigen Sus-
 pensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der
 30 Trockensubstanz enthielten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrock-
 nen des Spritzbelages wurden die Pflanzen mit einer Konidienauf-
 schwemmung des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und bei 22 - 24°C
 in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen
 hatte sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen
 35 so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen den über-
 wiegenden Teil der Blätter bedecken (Befall 83 %). Als Amidver-

bindungen wurden die Verbindungen I.1 und I.2 der Formeln

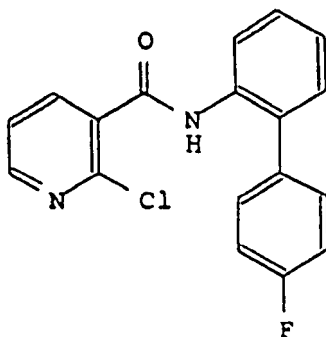
5



I.1

10

15



I.2

20

25

verwendet.

30 Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener
Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten
Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in
der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die
zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden
35 nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and
antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, 15, S.

20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

| Wirkstoff | Wirkstoffkonzentration in ppm | | Wirkungsgrad in % der Kontrolle | |
|-------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| | Fenazaquin | Wirkstoff I.1 oder I.2 | beobachtet | berechnet ^{*)} |
| Kontrolle (unbehandelt) | --- | --- | 0 | |
| (Fenazaquin) | 250 | --- | 4 | |
| I.1 | --- | 31 | 70 | |
| | --- | 16 | 64 | |
| I.2 | --- | 31 | 40 | |
| | --- | 16 | 4 | |
| Fenazaquin + I.1 | 250 | 31 | 88 | 71 |
| | 250 | 16 | 76 | 65 |
| Fenazaquin + I.2 | 250 | 31 | 63 | 42 |
| | 250 | 16 | 52 | 8 |

^{*)} berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete additive Wirkungsgrad, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor.

Anwendungsbeispiel 2

Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprikaschoten

10

Scheiben von grünen Paprikaschoten wurden mit wäßriger Wirkstoffaufbereitung, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthielt, tropfnaß besprüht. 2 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Fruchtscheiben mit einer Sporensuspension von Botrytis cinerea, die $1,7 \times 10^6$ Sporen pro ml einer 2 %igen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Die inokulierten Fruchtscheiben wurden anschließend in feuchten Kammern bei 18°C 4 Tage inokuliert. Dann erfolgte visuell die Auswertung der Botrytis-Entwicklung auf den befallenen Fruchtscheiben (94 % Befall). Als Amidverbindungen wurden die obigen Verbindungen I.1 und I.2 eingesetzt.

20

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattfläche wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds, 15, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben.

25

30

Tabelle 2

| Wirkstoff | Wirkstoffkonzentration in ppm | | Wirkungsgrad in % der Kontrolle | |
|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------|
| | Fenazaquin | Wirkstoff I.1 oder I.2 | beobachtet | berechnet*) |
| Kontrolle (unbehandelt) | --- | --- | 0 | |
| Fenazaquin | 250 | --- | 15 | |
| I.1 | --- | 31 | 68 | |
| I.2 | --- | 31 | 95 | |
| | --- | 16 | 36 | |
| Fenazaquin + I.1 | 250 | 31 | 89 | 73 |
| Fenazaquin + I.2 | 250 | 31 | 100 | 95 |
| | 250 | 16 | 95 | 45 |

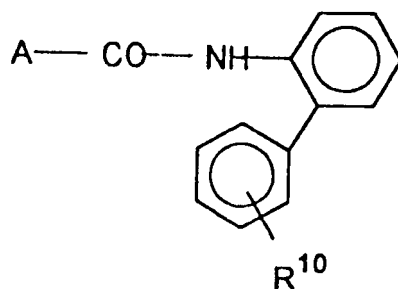
*) berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist als der nach der Colby-Formel vorausberechnete additive Wirkungsgrad, d.h. es liegt ein synergistischer Effekt vor.

5

Entsprechende Ergebnisse erhält man, wenn man als Amidverbindung eine der in der folgenden Tabelle 3 genannten Verbindungen der Formel Ia:

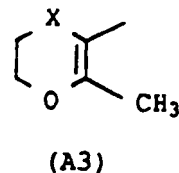
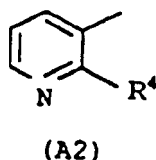
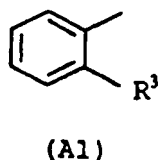
10



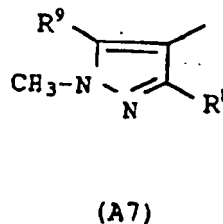
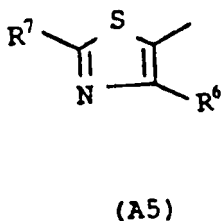
15

worin A für

20



25



30

steht,

oder eine andere der in der EP-A-545 099 und 589 301 genannten Einzelverbindungen einsetzt.

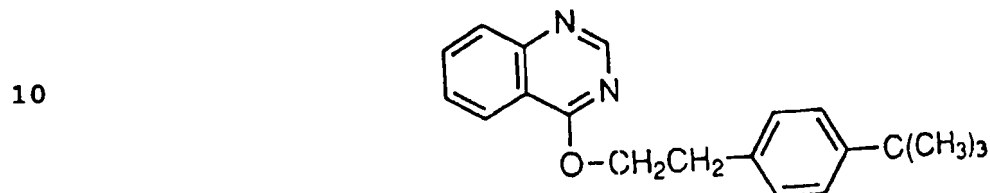
Tabelle 3

| Nr. | A | R3 | R4 | R5 | R6 | R7 | R8 | R9 | R10 | X | phys. Daten [°C] |
|------|----|-----------------|----|----|----|----|----|----|-----------------------------------|---|------------------|
| 3.1 | A1 | CH ₃ | - | - | - | - | - | - | 2-F | - | |
| 3.2 | A1 | CH ₃ | - | - | - | - | - | - | 4-F | - | |
| 3.3 | A1 | CF ₃ | - | - | - | - | - | - | 2-F | - | |
| 3.4 | A1 | CF ₃ | - | - | - | - | - | - | 4-F | - | |
| 3.5 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 2-F | - | |
| 3.6 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 2-CH ₃ | - | 71 - 73 |
| 3.7 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 2-Cl | - | |
| 3.8 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 2-OCH ₃ | - | |
| 3.9 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 3-F | - | |
| 3.10 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 3-Cl | - | 95 - 98 |
| 3.11 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 3-CH ₃ | - | |
| 3.12 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 3-OCH ₃ | - | |
| 3.13 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 3-OiC ₃ H ₇ | - | |
| 3.14 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 3-Br | - | |
| 3.15 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 4-F | - | 156 - 157 |
| 3.16 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 4-Cl | - | 142 - 144 |
| 3.17 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 4-CH ₃ | - | 115 - 117 |
| 3.18 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 4-OCH ₃ | - | 114 - 116 |
| 3.19 | A2 | - | Cl | - | - | - | - | - | 4-SCH ₃ | - | |

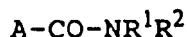
| Nr. | A | R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | R ⁸ | R ⁹ | R ¹⁰ | X | phys. Daten [°C] |
|------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------|-----------------|------------------|
| 3.20 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 2-F | CH ₂ | |
| 3.21 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 3-F | CH ₂ | |
| 3.22 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 4-F | CH ₂ | |
| 3.23 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 3-Cl | CH ₂ | |
| 3.24 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 3-CH ₃ | CH ₂ | |
| 3.25 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 2-F | S | |
| 3.26 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 3-F | S | |
| 3.27 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 4-F | S | |
| 3.28 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 3-Cl | S | |
| 3.29 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 3-CH ₃ | S | |
| 3.30 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 2-F | SO ₂ | |
| 3.31 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 3-F | SO ₂ | |
| 3.32 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 4-F | SO ₂ | |
| 3.33 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 3-Cl | SO ₂ | |
| 3.34 | A ₃ | - | - | - | - | - | - | - | 3-CH ₃ | SO ₂ | |
| 3.35 | A ₅ | - | - | - | CF ₃ | CH ₃ | - | - | 2-F | - | |
| 3.36 | A ₅ | - | - | - | CF ₃ | CH ₃ | - | - | 3-F | - | |
| 3.37 | A ₅ | - | - | - | CF ₃ | CH ₃ | - | - | 4-F | - | |
| 3.38 | A ₇ | - | - | - | - | - | CH ₃ | Cl | 2-F | - | |
| 3.39 | A ₇ | - | - | - | - | - | CH ₃ | Cl | 3-F | - | |
| 3.40 | A ₇ | - | - | - | - | - | CH ₃ | Cl | 4-F | - | |
| 3.41 | A ₇ | - | - | - | - | - | CF ₃ | Cl | 2-F | - | |
| 3.42 | A ₇ | - | - | - | - | - | CF ₃ | Cl | 4-F | - | |

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, das in einem festen oder flüssigen Träger Fenazaquin der Formel:



- 15 und wenigstens eine Amidverbindung der nachfolgenden Formel enthält:



- 20 worin

- A für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter O, N und S, steht;
 25 wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF₂, CF₃, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;

30

- R¹ für ein Wasserstoffatom steht;

35

- R² für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter

Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenylgruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe gegebenenfalls mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert ist, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O und S, aufweisen kann.

2. Mittel nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:

20

Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

25

3. Mittel nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:

30

Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;

35

Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl,

Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;

2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

5 2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-Oxid
oder 4,4-Dioxid davon;

2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-
Stellung durch Methyl substituiert ist;

10 Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung
durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl
substituiert ist;

15 Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung
durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl
substituiert ist;

20 1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-
Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluor-
methyl substituiert ist; oder

Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung
durch Methyl oder Chlor substituiert ist.

25 4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das eine
Verbindung der Formel I enthält, worin R^2 für eine Phenyl-
gruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1,
2 oder 3 der in Anspruch 1 genannten Substituenten.

30 5. Mittel nach Anspruch 4, wobei R^2 für eine Phenylgruppe
steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten
aufweist:

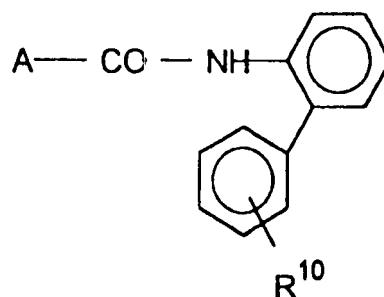
35 C_3 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkenyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyloxy, Cyclo-
alkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -

Alkylgruppen substituiert sein können,
 Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3
 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter
 C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogen-
 5 alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio und C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, substi-
 tuiert ist,
 oder wobei R^2 für Indanyl oder Oxaindanyl steht, das
 gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkylgruppen substi-
 tuiert ist.

10

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das eine Amidver-
 bindung der nachfolgenden Formel Ia enthält:

15

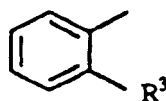


20

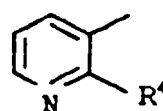
worin

A für

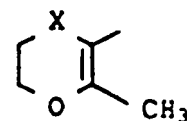
25



(A1)

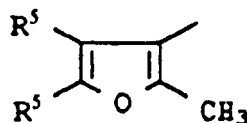


(A2)

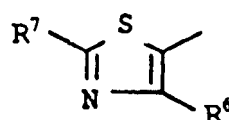


(A3)

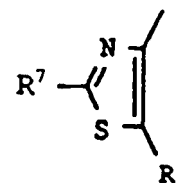
30



(A4)



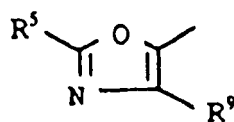
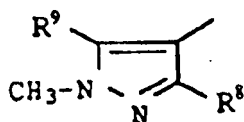
(A5)



(A6)

35

5



(A8)

10

steht;

15

X für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO₂) steht,

20

R³ für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,

R⁴ für Trifluormethyl oder Chlor steht,

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

R⁶ für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R⁷ für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,

R⁸ für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

25

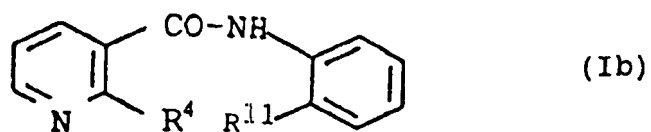
R⁹ für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R¹⁰ für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder Halogen steht.

- 30 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formel Ib enthält:

35

5



10

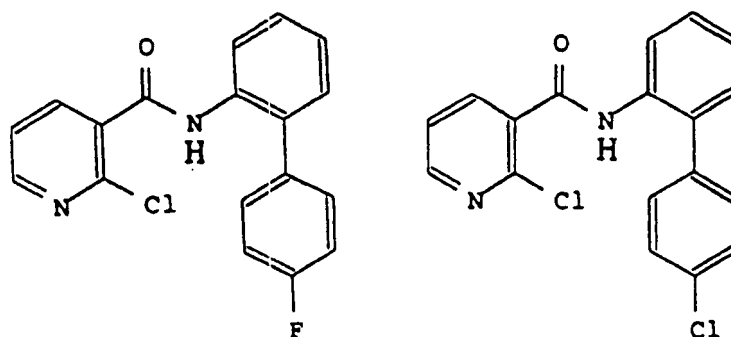
worin

 R^4 für Halogen steht und R^{11} für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.

15

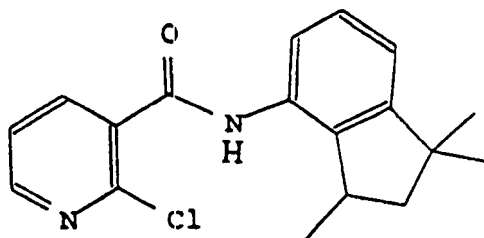
8. Mittel nach Anspruch 1, das als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formeln enthält:

20



25

30



35

9. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil Fenazaquin in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil die Amidverbindung in einem festen oder flüssigen Träger enthält.
- 5
10. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einem Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt, wobei die Anwendung der Wirkstoffe Fenazaquin und Amidverbindung gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.
- 10
- 15
- 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/03861

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 A01N43/54 //(A01N43/54,43:78,43:76,43:56,43:40,43:32,43:18,
43:16,43:10,43:08)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | EP,A,0 326 329 (ELI LILLY) 2 August 1989 see claim 7 see page 35, line 20 see page 4, line 40 - line 41 ----- | 1-10 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 January 1997

Date of mailing of the international search report

30.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03861

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP-A-326329 | 02-08-89 | AU-B- 632994 | 21-01-93 |
| | | AU-A- 2874789 | 03-08-89 |
| | | CN-A- 1035825 | 27-09-89 |
| | | DK-B- 170817 | 29-01-96 |
| | | EG-A- 19187 | 30-10-94 |
| | | JP-A- 1226877 | 11-09-89 |
| | | PT-B- 89506 | 29-04-94 |
| | | US-A- 5411963 | 02-05-95 |
| ----- | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 A01N43/54 //(A01N43/54,43:78,43:76,43:56,43:40,43:32,43:18,
43:16,43:10,43:08)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | EP,A,0 326 329 (ELI LILLY) 2.August 1989 siehe Anspruch 7 siehe Seite 35, Zeile 20 siehe Seite 4, Zeile 40 - Zeile 41 ----- | 1-10 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Januar 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

30.01.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

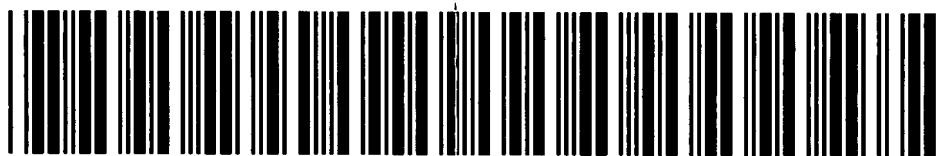
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03861

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-326329 | 02-08-89 | AU-B- 632994 | 21-01-93 |
| | | AU-A- 2874789 | 03-08-89 |
| | | CN-A- 1035825 | 27-09-89 |
| | | DK-B- 170817 | 29-01-96 |
| | | EG-A- 19187 | 30-10-94 |
| | | JP-A- 1226877 | 11-09-89 |
| | | PT-B- 89506 | 29-04-94 |
| | | US-A- 5411963 | 02-05-95 |
| ----- | | | |

IDS REFERENCES



FOR



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 589 301 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **93114540.3**

Anmeldetag: **10.09.93**

Int. Cl.⁵: **C07D 277/56, C07D 231/14,
C07D 333/38, C07D 335/02,
A01N 43/78, A01N 43/10,
A01N 43/18, A01N 43/56**

Priorität: **21.09.92 DE 4231517**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.94 Patentblatt 94/13

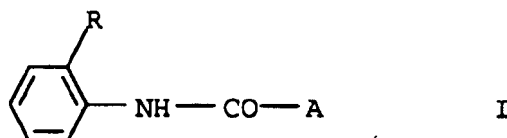
Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT
SE**

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)**

Erfinder: **Eicken, Karl, Dr.
Am Huettenwingert 12
D-6706 Wachenheim(DE)
Erfinder: Koenig, Hartmann, Dr.
Albert-Einstein-Allee 16
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.
Von-Gagern-Strasse 2
d-6148 Heppenheim(DE)
Erfinder: Lorenz, Gisela, Dr.
Erlenweg 13
D-6730 Neustadt(DE)**

Carbonsäureanilide, Verfahren zu ihrer Herstellung und sie enthaltende Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen.

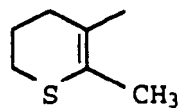
Carbonsäureanilide der Formel I



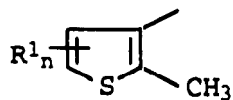
in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- R ggf. subst. Alkyl, Alkoxy, Alkenyl, Alkenyloxy, Alkynyl, Alkynyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy oder Phenyl;
A einer der Reste A1 bis A5

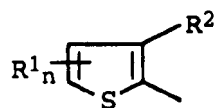
EP 0 589 301 A1



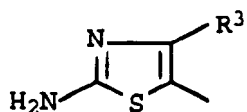
A1



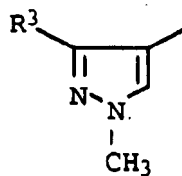
A2



A3



A4



A5

mit

R¹ Wasserstoff oder Alkyl;

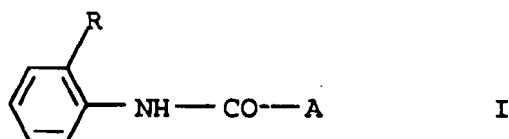
R² Halogen oder Alkyl;

R³ Alkyl oder Halogenalkyl;

n 1 oder 2,

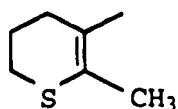
Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie sie enthaltende Mittel und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Carbonsäureanilide der Formel I

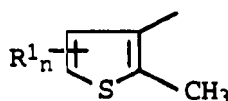


10 in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

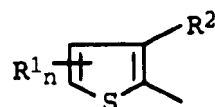
- R C₃-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Alkynyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können;
C₃-C₇-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyloxy oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy, wobei
15 diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen können;
Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:
C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio;
A ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5:



A1



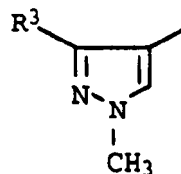
A2



A3



A4



A5

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

- 40 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;
R² Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;
R³ C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;
n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,
wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht,

45 ausgenommen Verbindungen I, in denen A für A5 steht und

- R³ Methyl bedeutet, wenn
R für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
- R³ Difluormethyl bedeutet, wenn
R für Cyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 2,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht oder in denen
- R³ Chlordifluormethyl bedeutet, wenn
R für Cyclopentyl oder Cycloheptyl steht oder in denen
- 55 - R³ Trifluormethyl bedeutet, wenn
R für Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, 4-Methylcyclohexyloxy, 2,6-Dimethylcyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 2-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Ethyl-2-methylcyclohex-

1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl-
loxy, 2-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 3-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl,
Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel
5 und Verfahren zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen, insbesondere Botrytis.

Aus der Literatur sind N-(2-Methylphenyl)-3-methylthiophen-2-carbonsäureamid, N-(2-Methylphenyl)-
2,5-dimethylthiophen-3-carbonsäureamid und N-(2-Methylphenyl)-1,3,5-trimethylpyrazol-4-carbonsäureamid
als fungizide Wirkstoffe bekannt (DE-A 27 01 091; Pestic. Biochem. Physiol., 25(2), 188-204 (1986)).

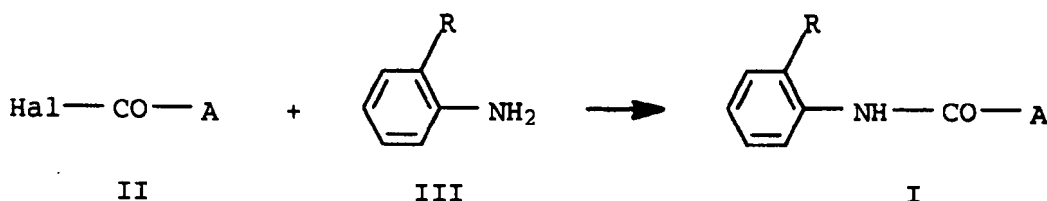
Außerdem werden in der nachveröffentlichten Anmeldung WO-A 93/11,117 die vom den Verbindungen I
10 ausgenommenen Pyrazolcarbonsäureanilide als fungizid wirksam beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren neue fungizid wirksame Verbindungen mit verbessertem
Wirkungsspektrum.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen I gefunden.

Außerdem wurden Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel und Verfahren
15 zu deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen gefunden.

Man erhält die Verbindungen I im allgemeinen dadurch, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel
II in an sich bekannter Weise (z.B. J. March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., 382 f, McGraw-Hill,
1977) in Gegenwart einer Base mit einem Anilin der Formel III umsetzt.



Der Rest Hal in der Formel II steht für ein Halogenatom wie Chlor, Brom und Jod, insbesondere Chlor oder
30 Brom. Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -20 °C bis 100 °C, vorzugsweise 0
°C bis 50 °C.

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und
Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe
wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethy-
35 lether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton,
Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol,
Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevor-
zugt Toluol und Tetrahydrofuran.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxi-
40 de wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkali-
metalloxide wie Lithiumoxid, Natriumoxid, Calciumoxid und Magnesiumoxid, Alkalimetall- und Erdalkali-
metallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide wie Lithiu-
mamid, Natriumamid und Kaliumamid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat und
45 Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, und metallorganische
Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle wie Methylolithium, Butyllithium und Phenyllithium, Alkylma-
gnesiumhalogenide wie Methylmagnesiumchlorid sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate wie Natri-
ummethanolat, Natriumethanolat, Kaliumethanolat, Kalium-tert.-Butanolat und Dimethoxymagnesium außer-
dem organische Basen, z.B. tertiäre Amine wie Trimethylamin, Triethylamin, Tri-isopropylethylamin und N-
50 Methylpiperidin, Pyridin, substituierte Pyridine wie Collidin, Lutidin und 4-Dimethylaminopyridin sowie
bicyclische Amine in Betracht.

Besonders bevorzugt werden Triethylamin und Pyridin verwendet.

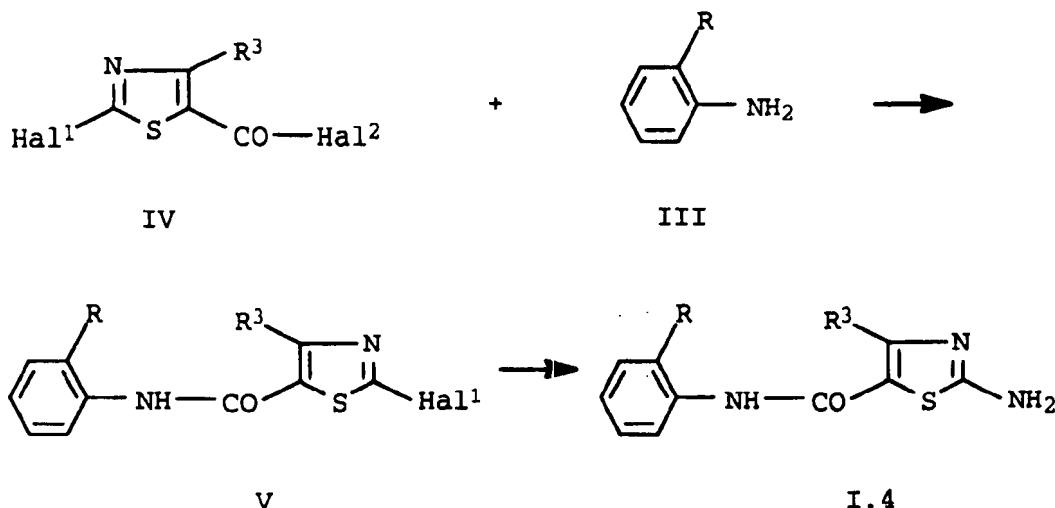
Die Basen werden im allgemeinen in äquimolarem Mengen bezogen auf die Verbindung II eingesetzt.
Sie können aber auch in einem Überschuß von 5 mol-% bis 30 mol-%, vorzugsweise 5 mol-% bis 10 mol-
55 %, oder - im Falle der Verwendung von tertiären Aminen - gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet
werden.

Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die
Ausbeute vorteilhaft sein, II in einem Überschuß von 1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise 1 mol-% bis 10

mol-%, bezogen auf III einzusetzen.

Die für die Herstellung der Verbindungen I benötigten Ausgangsstoffe der Formel II und III sind bekannt oder können analog zu den bekannten Verbindungen synthetisiert werden (Helv. Chim. Acta, 60, 978 (1977); Zh. Org. Khim., 26, 1527 (1990); Heterocycles 26, 1885 (1987); Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 2160 (1982); THL 28, 593 (1987); THL 29, 5463 (1988)).

Verbindungen I, in denen A für ein 2-Aminothiazol A4 steht, erhält man besonders vorteilhaft dadurch, daß man zunächst aus eine 2-Halogen-thiazol-5-carbonsäurehalogenid der Formel IV und einem Anilin der Formel III das entsprechende N-Phenyl-2-halogen-thiazol-5-carbonsäureamid V herstellt und V anschließend mit Ammoniak zum entsprechenden Carbonsäureanilid I.4 umsetzt.



Hal¹ und Hal² stehen jeweils für Halogenatome wie Chlor, Brom und Jod, wobei in der Position Hal¹ Chlor und in der Position Hal² Chlor und Brom bevorzugt sind.

Die Umsetzung von V mit Ammoniak erfolgt in an sich bekannter Weise bei Temperaturen von 50 °C bis 200 °C, bei einem Überdruck von 1 bis 200 atm., vorzugsweise 5 bis 50 atm. in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators.

Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petroether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol sowie Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid, besonders bevorzugt Alkohole wie Ethanol und Isopropanol.

Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

Als Katalysatoren kommen beispielsweise Phenylsulfonsäure und Hydroxybenzoesäure in Betracht.

Der Katalysator wird im allgemeinen in Mengen von 0,1 mol-% bis 20 mol-%, vorzugsweise von 0,5 mol-% bis 5 mol-%, bezogen auf V eingesetzt.

Im Hinblick auf ihre Verwendung in fungiziden Mitteln kommen Verbindungen der Formel I in Betracht, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R C₂-C₁₂-Alkyl wie Ethyl und geradkettiges oder verzweigtes Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkyl wie Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-3-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, 1-Methylheptyl, 2-Methylheptyl, 1-Ethylhexyl, 2-Ethylhexyl, 1-Propylpentyl, 2-Propylpentyl, Nonyl, 1-Methyloctyl, 2-Methyloctyl, 1-Ethylheptyl, 2-Ethylheptyl, 1-Propylhexyl, 2-Propylhexyl, Decyl, 1-Methylnonyl, 2-Methylnonyl, 1-Ethylloctyl, 2-Ethylloctyl, 1-Propylheptyl und 2-Propylheptyl,

insbesondere Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, Hexyl, Heptyl und 1-Methylheptyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

C₂-C₁₂-Alkoxy wie Ethoxy und geradkettiges oder verzweigtes Propyloxy, Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy und Dodecyloxy, besonders geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₁₀-Alkoxy wie Ethoxy, Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy, 1,1-Dimethylethoxy, n-Pentyloxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, n-Hexyloxy, 1-Methylpentyloxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 4-Methylpentyloxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy 1-Ethyl-2-methylpropoxy, n-Heptyloxy, 1-Methylhexyloxy, 2-Methylhexyloxy, 3-Methylhexyloxy, 4-Methylhexyloxy, 5-Methylhexyloxy, 1-Ethylpentyloxy, 2-Ethylpentyloxy, 1-Propylbutoxy, Octyloxy, 1-Methylheptyloxy, 2-Methylheptyloxy, 1-Ethylhexyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Propylpentyloxy, 2-Propylpentyloxy, Nonyloxy, 1-Methyloctyloxy, 2-Methyloctyloxy, 1-Ethylheptyloxy, 2-Ethylheptyloxy, 1-Propylhexyloxy, 2-Propylhexyloxy, Decyloxy, 1-Methylnonyloxy, 2-Methylnonyloxy, 1-Ethylloctyloxy, 2-Ethylloctyloxy, 1-Propylheptyloxy und 2-Propylheptyloxy, insbesondere Ethoxy, Propyloxy, 1-Methylethoxy, Butyloxy, 1-Methylpropyloxy, 2-Methylpropyloxy, 1,1-Dimethylethoxy, Pentyloxy, Hexyloxy und 2-Ethylhexyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise Halogenalkoxy wie Chlormethyloxy, Dichlormethyloxy, Trichlormethyloxy, Fluormethyloxy, Difluormethyloxy, Trifluormethyloxy, Chlorfluormethyloxy, Dichlorfluormethyloxy, Chlordifluormethyloxy, 1-Fluorethyloxy, 2-Fluorethyloxy, 2,2-Difluorethyloxy, 2,2,2-Trifluorethyloxy, 2-Chlor-2-fluorethyloxy, 2-Chlor-2,2-difluorethyloxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethyloxy, 2,2,2-Trichlorethyloxy und Pentafluorethyloxy;

C₃-C₁₂-Alkenyl wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl und Dodecenyl, besonders gradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-hexenyl, 2-Methyl-2-hexenyl, 1-Methyl-3-hexenyl, 2-Methyl-3-hexenyl, 1-Ethyl-2-pentenyl, 2-Ethyl-2-pentenyl, 1-Ethyl-3-pentenyl, 2-Ethyl-3-pentenyl, 1-Methyl-2-heptenyl, 2-Methyl-2-heptenyl, 1-Methyl-3-heptenyl, 2-Methyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-hexenyl, 2-Ethyl-2-hexenyl, 1-Ethyl-3-hexenyl, 2-Ethyl-3-hexenyl, 1-Methyl-2-octenyl, 2-Methyl-2-octenyl, 1-Methyl-3-octenyl, 2-Methyl-3-octenyl, 1-Ethyl-2-heptenyl, 2-Ethyl-2-heptenyl, 1-Ethyl-3-heptenyl, 2-Ethyl-3-heptenyl, 1-Ethyl-2-octenyl, 2-Ethyl-2-octenyl, 1-Ethyl-3-octenyl und 2-Ethyl-3-octenyl, insbesondere 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-(1-Methylethyl)-2-butenyl, 1-Butyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-pentenyl und 1,4-Dimethyl-2-pentenyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyl, 2,3-Dichlor-2-propenyl, 2,3,3-Trichlor-2-propenyl;

C₃-C₁₂-Alkenyloxy wie geradkettiges oder verzweigtes Propenyloxy, Butenyloxy, Pentyloxy, Hexenyloxy, Heptenyloxy, Octenyloxy, Nonyloxy, Decenyloxy, Undecenyloxy und Dodecenyloxy, besonders gradkettiges oder verzweigtes C₃-C₁₀-Alkenyloxy wie 2-Propenyloxy, 2-Buten-

yloxy, 3-Butenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 4-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy, 2-Methyl-2-butenyloxy, 3-Methyl-2-butenyloxy, 1-Methyl-3-butenyloxy, 2-Methyl-3-butenyloxy, 3-Methyl-3-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-propenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-propenyloxy, 2-Hexenyloxy, 3-Hexenyloxy, 4-Hexenyloxy, 5-Hexenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 3-Methyl-2-pentenyloxy, 4-Methyl-2-pentenyloxy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 3-Methyl-3-pentenyloxy, 4-Methyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-4-pentenyloxy, 2-Methyl-4-pentenyloxy, 3-Methyl-4-pentenyloxy, 4-Methyl-4-pentenyloxy, 1,1-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 1,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-2-butenyloxy, 2,3-Dimethyl-3-butenyloxy, 1-Ethyl-2-butenyloxy, 1-Ethyl-3-butenyloxy, 2-Ethyl-2-butenyloxy, 2-Ethyl-3-butenyloxy, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 1-Methyl-3-pentenyloxy, 2-Methyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-hexenyloxy, 2-Methyl-2-hexenyloxy, 1-Methyl-3-hexenyloxy, 2-Methyl-3-hexenyloxy, 1-Ethyl-2-pentenyloxy, 2-Ethyl-2-pentenyloxy, 1-Ethyl-3-pentenyloxy, 2-Ethyl-3-pentenyloxy, 1-Methyl-2-heptenyloxy, 2-Methyl-2-heptenyloxy, 1-Methyl-3-heptenyloxy, 2-Methyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-hexenyloxy, 2-Ethyl-2-hexenyloxy, 1-Ethyl-3-hexenyloxy, 2-Ethyl-3-hexenyloxy, 1-Methyl-2-octenyloxy, 2-Methyl-2-octenyloxy, 1-Methyl-3-octenyloxy, 2-Methyl-3-octenyloxy, 1-Ethyl-2-heptenyloxy, 2-Ethyl-2-heptenyloxy, 1-Ethyl-3-heptenyloxy, 2-Ethyl-3-heptenyloxy, 1-Ethyl-2-octenyloxy, 2-Ethyl-2-octenyloxy, 1-Ethyl-3-octenyloxy und 2-Ethyl-3-octenyloxy, insbesondere 2-Propenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy und 1-Methyl-2-pentenyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, insbesondere 3-Chlor-2-propenyloxy, 2,3-Dichlor-2-propenyloxy und 2,3,3-Trichlor-2-propenyloxy;

C₃-C₆-Alkynyl wie 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkynyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl, insbesondere 2-Propinyl, 2-Butinyl und 3-Butinyl, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyl, 3-Chlor-2-butinyl und 4-Chlor-3-butinyl;

C₃-C₆-Alkinyloxy wie 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 3-Butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy, 2-Pentinyloxy, 3-Pentinyloxy, 4-Pentinyloxy, 1-Methyl-3-butinyloxy, 2-Methyl-3-butinyloxy, 1-Methyl-2-butinyloxy, 1,1-Dimethyl-2-propinyloxy, 1-Ethyl-2-propinyloxy, 2-Hexinyloxy, 3-Hexinyloxy, 4-Alkinyloxy, 5-Hexinyloxy, 1-Methyl-2-pentinyloxy, 1-Methyl-3-pentinyloxy, 1-Methyl-4-pentinyloxy, 2-Methyl-3-pentinyloxy, 2-Methyl-4-pentinyloxy, 3-Methyl-4-pentinyloxy, 4-Methyl-3-pentinyloxy, 1,1-Dimethyl-2-butinyloxy, 1,1-Dimethyl-3-butinyloxy, 1,2-Dimethyl-3-butinyloxy, 2,2-Dimethyl-3-butinyloxy, 1-Ethyl-2-butinyloxy, 1-Ethyl-3-butinyloxy, 2-Ethyl-3-butinyloxy und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyloxy, vorzugsweise 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy und 1-Methyl-2-butinyloxy, 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 3-Butinyloxy und 1-Methyl-2-propinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können, d.h. die Wasserstoffatome dieser Gruppen können teilweise oder vollständig durch Halogenatome wie Fluor, Chlor und Brom, insbesondere Fluor und Chlor ersetzt sein, beispielsweise 3-Chlor-2-propinyloxy, 3-Chlor-2-butinyloxy und 4-Chlor-3-butinyloxy;

C₃-C₇-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

C₄-C₇-Cycloalkenyl wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl und Cycloheptenyl, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

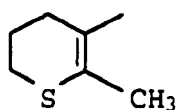
C₃-C₇-Cycloalkyloxy wie Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy und Cycloheptyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können; oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy wie 1-Cyclobutenyloxy, 2-Cyclobutenyloxy, 1-Cyclopentenyloxy, 2-

Cyclopentenylloxy, 3-Cyclopentenylloxy, 1-Cyclohexenylloxy, 2-Cyclohexenylloxy, 3-Cyclohexenylloxy, 1-Cycloheptenylloxy, 2-Cycloheptenylloxy, 3-Cycloheptenylloxy und 4-Cycloheptenylloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl tragen können;

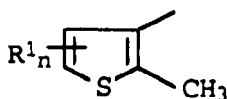
5 Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann:

- C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;
- C₁-C₄-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;
- C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt;
- 10 - C₁-C₄-Halogenalkoxy wie vorstehend genannt;
- C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, Propylthio, 1-Methylethylthio, Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio;
- oder C₁-C₄-Halogenalkylthio, besonders C₁-C₂-Halogenalkylthio wie Chlormethylthio, Dichlormethylthio, Trichlormethylthio, Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlorfluormethylthio, Dichlorfluormethylthio, Chlordifluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2-Chlor-2-fluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2-fluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio und Pentafluorethylthio.

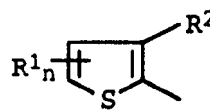
steht für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5:



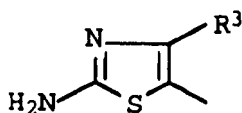
A1



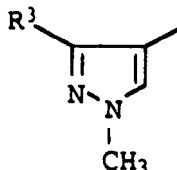
A2



A3



A4



A5

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;

R² Halogen wie vorstehend genannt oder C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt;

40 R³ C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt oder C₁-C₄-Halogenalkyl wie vorstehend genannt;

n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,

wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht.

ausgenommen Verbindungen I, in denen A für A5 steht und

- R³ Methyl bedeutet, wenn

45 R für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht oder in denen

- R³ Difluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 2,6-Dimethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentylloxy, 5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclo

50 hept-1-en-1-yl steht oder in denen

- R³ Chlordifluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclopentyl oder Cycloheptyl steht oder in denen

- R³ Trifluormethyl bedeutet, wenn

55 R für Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, 4-Methylcyclohexyloxy, 2,6-Dimethylcyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 2-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Ethyl-2-methylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl-

loxy, 2-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 3-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht.

Im Hinblick auf die biologische Wirkung besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der

Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten für die folgenden Reste stehen:

R¹ Wasserstoff oder Methyl;

R² Halogen wie Fluor, Chlor und Brom oder Methyl;

R³ Methyl

oder C₁-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl und Chlordifluormethyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,

wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen der R die vorstehend gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten für die folgenden Gruppen stehen:

R¹ Wasserstoff oder Methyl;

R² Chlor oder Methyl;

R³ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,

wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind außerdem:

- Verbindungen I, in denen

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A1, A3, A4 oder A5 steht, vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A1, A3, A4 oder A5 steht und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A1, A3, A4 oder A5 und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A1 steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A1 steht und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A1 steht und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A3 und

R² für Chlor oder Methyl steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A3,

R² für Chlor oder Methyl und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht,

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A3,

R² für Chlor oder Methyl und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl oder Phenyl steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A4 und

R³ für Methyl oder Trifluormethyl steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A4,
 R³ für Methyl oder Trifluormethyl und
 R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl
 oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

A für A4,

R³ für Methyl oder Trifluormethyl und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl steht.

- Verbindungen I, in denen

A für A5 und

R³ für Methyl oder Trifluormethyl steht,

vorzugsweise Verbindungen I, in denen

A für A5,

R³ für Methyl oder Trifluormethyl und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl, Cyclopent-2-en-1-yl, Phenyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy
 steht und

insbesondere Verbindungen I, in denen

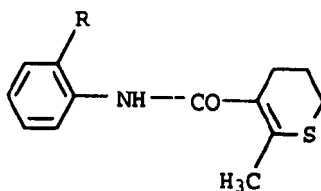
A für A5,

R³ für Methyl oder Trifluormethyl und

R für iso-Butyl, sek.-Butyl, 2-Ethylbutyl oder 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy steht.

Insbesondere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind in den folgenden Tabellen A bis E zusammen-
 gestellt.

Tabelle A



I.1

R

i-C₃H₇n-C₃H₇n-C₄H₉sec.-C₄H₉i-C₄H₉tert.-C₄H₉n-C₅H₁₁sec-C₅H₁₁n-C₆H₁₃n-C₇H₁₅sec.-C₇H₁₅

1-Methylvinyl

2-Methylvinyl

Allyl

2-Methylallyl

2-Ethylallyl

1-Methylallyl

1-Ethylallyl

1-Methyl-2-butenyl

1-Ethyl-2-butenyl

1-Isopropyl-2-butenyl

1-n-Butyl-2-butenyl

1-Methyl-2-pentenyl

1,4-Dimethyl-2-pentenyl

Propargyl

2-Butinyl

3-Butinyl

Ethoxy

Propoxy

1-Methylethoxy

n-Butoxy

1-Methylpropoxy

R

2-Methylpropoxy

1,1-Dimethylethoxy

n-Pentyloxy

n-Hexyloxy

2-Ethylhexyloxy

2-Propenyloxy

2-Butenyloxy

2-Methyl-2-propenyloxy

2-Pentenyloxy

3-Pentenyloxy

3-Chlor-2-propenyloxy

2,3-Dichlor-2-propenyloxy

2,3,3-Trichlor-propenyloxy

2-Propinyloxy

2-Butinyl-oxy

3-Butinyl-oxy

1-Methyl-2-propinyloxy

Cyclopropyl

Cyclobutyl

Cyclopentyl

Cyclohexyl

3-Cyclopentenyl

1-Cyclopentenyl

3-Cyclohexenyl

1-Cyclohexenyl

Cyclopentyloxy

Cyclohexyloxy

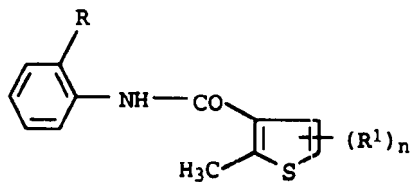
3-Cyclopentenyl-oxy

3-Cyclohexenyl-oxy

Phenyl

2-Fluorphenyl

Tabelle B

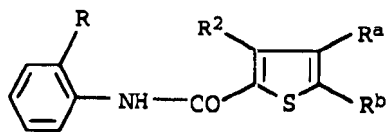


I.2

| (R ¹) _n | R |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 5-CH ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| 5-CH ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| 5-CH ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| 5-CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| 5-CH ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| 5-CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| 5-CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |
| 5-CH ₃ | sec-C ₅ H ₁₁ |
| 5-CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| 5-CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| 5-CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| 5-CH ₃ | Ethoxy |
| 5-CH ₃ | Propoxy |
| 5-CH ₃ | 1-Methylethoxy |
| 5-CH ₃ | n-Butoxy |
| 5-CH ₃ | 1-Methylpropoxy |
| 5-CH ₃ | 2-Methylpropoxy |
| 5-CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| 5-CH ₃ | n-Pentyloxy |
| 5-CH ₃ | n-Hexyloxy |
| 5-CH ₃ | Cyclopentyl |
| 5-CH ₃ | Cyclohexyl |
| 5-CH ₃ | 3-Cyclopentenyl |
| 5-CH ₃ | 1-Cyclopentenyl |
| 5-CH ₃ | 3-Cyclohexenyl |
| 5-CH ₃ | 1-Cyclohexenyl |
| 5-CH ₃ | Cyclopentyloxy |
| 5-CH ₃ | Cyclohexyloxy |
| 5-CH ₃ | 2-Cyclopentenylloxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | i-C ₃ H ₇ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | n-C ₃ H ₇ |

| $(R^1)_n$ | R |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 4,5-(CH ₃) ₂ | n-C ₄ H ₉ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | sec.-C ₄ H ₉ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | i-C ₄ H ₉ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | tert.-C ₄ H ₉ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | n-C ₅ H ₁₁ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | sec-C ₅ H ₁₁ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | n-C ₆ H ₁₃ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | n-C ₇ H ₁₅ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | Ethoxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | Propoxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | 1-Methylethoxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | n-Butoxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | 1-Methylpropoxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | 2-Methylpropoxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | 1,1-Dimethylethoxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | n-Pentyloxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | n-Hexyloxy |
| 4,5-(CH ₃) ₂ | Cyclopentyl |

Tabelle C



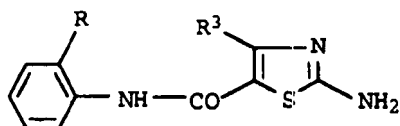
I.3

| R ^a | R ^b | R ² | R |
|----------------|----------------|-----------------|-------------------------------------|
| H | H | Cl | i-C ₃ H ₇ |
| H | H | Cl | n-C ₃ H ₇ |
| H | H | Cl | n-C ₄ H ₉ |
| H | H | Cl | sec.-C ₄ H ₉ |
| H | H | Cl | i-C ₄ H ₉ |
| H | H | Cl | tert.-C ₄ H ₉ |
| H | H | Cl | n-C ₅ H ₁₁ |
| H | H | Cl | sec-C ₅ H ₁₁ |
| H | H | Cl | n-C ₆ H ₁₃ |
| H | H | Cl | n-C ₇ H ₁₅ |
| H | H | Cl | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| H | H | Cl | Ethoxy |
| H | H | Cl | Propoxy |
| H | H | Cl | 1-Methylethoxy |
| H | H | Cl | n-Butoxy |
| H | H | Cl | 1-Methylpropoxy |
| H | H | Cl | 2-Methylpropoxy |
| H | H | Cl | 1,1-Dimethylethoxy |
| H | H | Cl | n-Pentyloxy |
| H | H | Cl | n-Hexyloxy |
| H | H | Cl | Cyclopentyl |
| H | H | Cl | Cyclopentenyl |
| H | H | Cl | Cyclohexyl |
| H | H | Cl | Phenyl |
| H | H | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| H | H | CH ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| H | H | CH ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| H | H | CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| H | H | CH ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| H | H | CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| H | H | CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |

| R ^a | R ^b | R ² | R |
|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------------|
| H | H | CH ₃ | sec-C ₅ H ₁₁ |
| H | H | CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| H | H | CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| H | H | CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| H | H | CH ₃ | Ethoxy |
| H | H | CH ₃ | Propoxy |
| H | H | CH ₃ | 1-Methylethoxy |
| H | H | CH ₃ | n-Butoxy |
| H | H | CH ₃ | 1-Methylpropoxy |
| H | H | CH ₃ | 2-Methylpropoxy |
| H | H | CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| H | H | CH ₃ | n-Pentyloxy |
| H | H | CH ₃ | n-Hexyloxy |
| H | H | CH ₃ | Cyclopentyl |
| H | H | CH ₃ | Cyclopentenyl |
| H | H | CH ₃ | Cyclohexyl |
| H | H | CH ₃ | Phenyl |
| CH ₃ | H | CH ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | sec-C ₅ H ₁₁ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| CH ₃ | H | CH ₃ | Ethoxy |
| CH ₃ | H | CH ₃ | Propoxy |
| CH ₃ | H | CH ₃ | 1-Methylethoxy |
| CH ₃ | H | CH ₃ | n-Butoxy |
| CH ₃ | H | CH ₃ | 1-Methylpropoxy |
| CH ₃ | H | CH ₃ | 2-Methylpropoxy |
| CH ₃ | H | CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| CH ₃ | H | CH ₃ | n-Pentyloxy |
| CH ₃ | H | CH ₃ | n-Hexyloxy |
| CH ₃ | H | CH ₃ | Cyclopentyl |

| R ^a | R ^b | R ² | R |
|-----------------|----------------|-----------------|---------------|
| CH ₃ | H | CH ₃ | Cyclopentenyl |
| CH ₃ | H | CH ₃ | Cyclohexyl |
| CH ₃ | H | CH ₃ | Phenyl |

Tabelle D



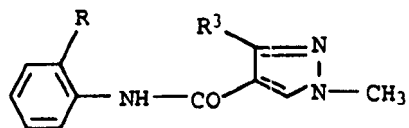
I.4

| R ³ | R |
|-----------------|-------------------------------------|
| CF ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| CF ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| CF ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |
| CF ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| CF ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| CF ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| CF ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| CF ₃ | 1-Methylvinyl |
| CF ₃ | 2-Methylvinyl |
| CF ₃ | Allyl |
| CF ₃ | 2-Methylallyl |
| CF ₃ | 2-Ethylallyl |
| CF ₃ | 1-Methylallyl |
| CF ₃ | 1-Ethylallyl |
| CF ₃ | 1-Methyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-Ethyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-Isopropyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-n-Butyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-Methyl-2-pentenyl |
| CF ₃ | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl |
| CF ₃ | Propargyl |
| CF ₃ | 2-Butinyl |
| CF ₃ | 3-Butinyl |
| CF ₃ | Ethoxy |
| CF ₃ | Propoxy |
| CF ₃ | 1-Methylethoxy |

| R ³ | R |
|-----------------|-------------------------------------|
| CF ₃ | n-Butoxy |
| CF ₃ | 1-Methylpropoxy |
| CF ₃ | 2-Methylpropoxy |
| CF ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| CF ₃ | n-Pentyloxy |
| CF ₃ | n-Hexyloxy |
| CF ₃ | 2-Ethylhexyloxy |
| CF ₃ | 2-Propenyloxy |
| CF ₃ | 2-Butenyloxy |
| CF ₃ | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| CF ₃ | 2-Pentyloxy |
| CF ₃ | 3-Pentyloxy |
| CF ₃ | 3-Chlor-2-propenyloxy |
| CF ₃ | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy |
| CF ₃ | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy |
| CF ₃ | 2-Propinyloxy |
| CF ₃ | 2-Butinyl-oxy |
| CF ₃ | 3-Butinyl-oxy |
| CF ₃ | 1-Methyl-2-propinyloxy |
| CF ₃ | Cyclopropyl |
| CF ₃ | Cyclobutyl |
| CF ₃ | Cyclopentyl |
| CF ₃ | Cyclohexyl |
| CF ₃ | 3-Cyclopentenyl |
| CF ₃ | 1-Cyclopentenyl |
| CF ₃ | 3-Cyclohexenyl |
| CF ₃ | 1-Cyclohexenyl |
| CF ₃ | Cyclopentyloxy |
| CF ₃ | Cyclohexyloxy |
| CF ₃ | 3-Cyclopentenyl-oxy |
| CF ₃ | 3-Cyclohexenyl-oxy |
| CH ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| CH ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| CH ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |

| R ³ | R |
|------------------|-------------------------------------|
| CH ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| CH ₃ | Ethoxy |
| CH ₃ | Propoxy |
| CH ₃ | 1-Methylethoxy |
| CH ₃ | n-Butoxy |
| CH ₃ | 1-Methylpropoxy |
| CH ₃ | 2-Methylpropoxy |
| CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| CH ₃ | n-Pentyloxy |
| CH ₃ | n-Hexyloxy |
| CH ₃ | Cyclopentyl |
| CH ₃ | Cyclopentenyl |
| CH ₃ | Cyclohexyl |
| CH ₃ | 1-Ethylpropoxy |
| CH ₃ | Cyclopentyloxy |
| CH ₃ | 3-Cyclohexenyloxy |
| CH ₃ | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| CHF ₂ | Phenyl |
| CHF ₂ | 2-Fluorphenyl |

Tabelle E



I.5

| R ³ | R |
|-----------------|-------------------------------------|
| CF ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| CF ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| CF ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| CF ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |
| CF ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| CF ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| CF ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| CF ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| CF ₃ | 1-Methylvinyl |
| CF ₃ | 2-Methylvinyl |
| CF ₃ | Allyl |
| CF ₃ | 2-Methylallyl |
| CF ₃ | 2-Ethylallyl |
| CF ₃ | 1-Methylallyl |
| CF ₃ | 1-Ethylallyl |
| CF ₃ | 1-Methyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-Ethyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-Isopropyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-n-Butyl-2-butenyl |
| CF ₃ | 1-Methyl-2-pentenyl |
| CF ₃ | 1,4-Dimethyl-2-pentenyl |
| CF ₃ | Propargyl |
| CF ₃ | 2-Butinyl |
| CF ₃ | 3-Butinyl |
| CF ₃ | Ethoxy |
| CF ₃ | Propoxy |
| CF ₃ | 1-Methylethoxy |
| CF ₃ | n-Butoxy |

| R ³ | R |
|-----------------|-------------------------------------|
| CF ₃ | 1-Methylpropoxy |
| CF ₃ | 2-Methylpropoxy |
| CF ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| CF ₃ | n-Pentyloxy |
| CF ₃ | n-Hexyloxy |
| CF ₃ | 2-Ethylhexyloxy |
| CF ₃ | 2-Propenyloxy |
| CF ₃ | 2-Butenyloxy |
| CF ₃ | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| CF ₃ | 2-Pentenyloxy |
| CF ₃ | 3-Pentenyloxy |
| CF ₃ | 3-Chlor-2-propenyloxy |
| CF ₃ | 2,3-Dichlor-2-propenyloxy |
| CF ₃ | 2,3,3-Trichlor-propenyloxy |
| CF ₃ | 2-Propinyloxy |
| CF ₃ | 2-Butinyl-oxy |
| CF ₃ | 3-Butinyl-oxy |
| CF ₃ | 1-Methyl-2-propinyloxy |
| CF ₃ | Cyclopropyl |
| CF ₃ | Cyclobutyl |
| CF ₃ | 3-Cyclopentenyl |
| CF ₃ | 1-Cyclopentenyl |
| CF ₃ | 3-Cyclohexenyl |
| CF ₃ | Cyclopentyloxy |
| CF ₃ | 3-Cyclopentenyloxy |
| CF ₃ | 3-Cyclohexenyloxy |
| CH ₃ | i-C ₃ H ₇ |
| CH ₃ | n-C ₃ H ₇ |
| CH ₃ | n-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | sec.-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | i-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | tert.-C ₄ H ₉ |
| CH ₃ | n-C ₅ H ₁₁ |
| CH ₃ | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| CH ₃ | n-C ₆ H ₁₃ |
| CH ₃ | n-C ₇ H ₁₅ |
| CH ₃ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| CH ₃ | Ethoxy |

| R ³ | R |
|------------------|-------------------------------------|
| CH ₃ | Propoxy |
| CH ₃ | 1-Methylethoxy |
| CH ₃ | n-Butoxy |
| CH ₃ | 1-Methylpropoxy |
| CH ₃ | 2-Methylpropoxy |
| CH ₃ | 1,1-Dimethylethoxy |
| CH ₃ | n-Pentyloxy |
| CH ₃ | n-Hexyloxy |
| CH ₃ | Cyclopentenyl |
| CH ₃ | 1-Ethyl-propoxy |
| CH ₃ | Cyclopentyloxy |
| CH ₃ | 2-Cyclohexenyloxy |
| CH ₃ | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| CHF ₂ | i-C ₃ H ₇ |
| CHF ₂ | n-C ₃ H ₇ |
| CHF ₂ | n-C ₄ H ₉ |
| CHF ₂ | sec.-C ₄ H ₉ |
| CHF ₂ | i-C ₄ H ₉ |
| CHF ₂ | tert.-C ₄ H ₉ |
| CHF ₂ | n-C ₅ H ₁₁ |
| CHF ₂ | sec.-C ₅ H ₁₁ |
| CHF ₂ | n-C ₆ H ₁₃ |
| CHF ₂ | n-C ₇ H ₁₅ |
| CHF ₂ | sec.-C ₇ H ₁₅ |
| CHF ₂ | Ethoxy |
| CHF ₂ | Propoxy |
| CHF ₂ | 1-Methylethoxy |
| CHF ₂ | n-Butoxy |
| CHF ₂ | 1-Methylpropoxy |
| CHF ₂ | 2-Methylpropoxy |
| CHF ₂ | 1,1-Dimethylethoxy |
| CHF ₂ | n-Pentyloxy |
| CHF ₂ | n-Hexyloxy |
| CHF ₂ | Cyclopentenyl |
| CHF ₂ | Cyclohexyl |
| CHF ₂ | 1-Ethyl-propoxy |
| CHF ₂ | Cyclopentyloxy |
| CHF ₂ | 2-Cyclohexenyloxy |

| R ³ | R |
|------------------|------------------------|
| CHF ₂ | 2-Methyl-2-propenyloxy |
| CHF ₂ | Phenyl |
| CF ₃ | 2-Fluorphenyl |
| CH ₃ | Phenyl |
| CH ₃ | 2-Fluorphenyl |
| CHF ₂ | Phenyl |
| CHF ₂ | 2-Fluorphenyl |

Die neuen Wirkstoffe eignen sich besonders zum Schutz von verschiedenen Materialien gegen den Abbau bzw. die Zerstörung durch Bakterien oder Pilze oder gegen den Befall und Bewuchs durch Mikroorganismen. Materialien, die mit den neuen Wirkstoffen konserviert bzw. mikrocid ausgerüstet werden können, sind beispielsweise Leime und Klebstoffe, Stärkelösungen, Wachsemulsionen, Tonemulsionen, Schichten, Appreturen, Spinnbäder, Gelatinezubereitungen, Fensterkitt, Fugendichtungsmassen, Kühlschmierstoffe, Bohrröle, Treibstoffe, Kunststoffdispersionen, Dispersionsfarben, Textilien, Leder, Rohhäute und Kosmetika. Weiterhin sind die Verbindungen als Schleimbekämpfungsmittel in der Papierindustrie, in Rückkühlwerken und in Luftbefeuchtungsanlagen geeignet.

Des weiteren eignen sich die Verbindungen I zum Schutz folgender Pflanzenarten vor dem Befall durch Mikroorganismen:

Getreide (z.B. Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Reis, Sorghum und Verwandte); Rüben (z.B. Zucker- und Futterrüben); Kern-, Stein- und Beerenobst (z.B. Äpfel, Birnen, Pflaumen, Pfirsiche, Mandeln, Kirschen, Erdbeeren, Himbeeren und Brombeeren); Hülsenfrüchte (z.B. Bohnen, Linsen, Erbsen, Soja); Ölkulturen (z.B. Raps, Senf, Mohn, Oliven, Sonnenblumen, Kokos, Rizinus, Kakao, Erdnüsse); Gürkengewächse (z.B. Kürbis, Gurken, Melonen); Fasergewächse (z.B. Baumwolle, Flachs, Hanf, Jute); Citrusfrüchte (z.B. Orangen, Zitronen, Pampelmusen, Mandarinen); Gemüsesorten (z.B. Spinat, Kopfsalat, Spargel, Kohlrarten, Möhren, Zwiebeln, Tomaten, Kartoffeln, Paprika); Lorbeergewächse (z.B. Avocado, Cinnamomum, Kampfer) oder Pflanzen wie Mais, Tabak, Nüsse, Kaffee, Zuckerrohr, Tee, Weintrauben, Hopfen, Bananen- und Naturkautschukgewächse. Pflanzen seien im Rahmen vorliegender Erfindung aber auch alle Arten von sonstigen Grünbewachsungen, seien es Zierpflanzen (Compositen), Grasflächen, Böschungen oder allgemeine niedrige Bodenbedeckungen (cover corps).

Folgende Mikroorganismen lassen sich beispielsweise mit den neuen Verbindungen I bekämpfen:

Straphylococcus aureus, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Citrobacter freundii*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Desulfovibrio desulfuricans*, *Streptovorticillium rubrreticuli*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium expansum*, *Penicillium glaucum*, *Paecilomyces variotii*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Aspergillus amstelodami*, *Phoma pigmentovora*, *Phoma violacea*, *Aureobasidium pullulans*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Alternaria tenuis*, *Stemphylium macrosporoides*, *Cladosporium herbarum*, *Cladosporium resinae*, *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes*, *Geotrichum candidans*, *Monilia sitophila*, *Scenedesmus quadricauda*, *Chlorella vulgaris*, *Nostoc muscorum*, *Oscillatoria limosa* und *Anabaena constricta*.

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanzen gewährleisten. Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiernmitteln, wobei im Falle der Benutzung von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser, Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate), Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiernmittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR/HPLC/GC-Spektrum) eingesetzt.

Als übliche Anwendungskonzentration wählt man - bezogen auf das Gewicht des zu schützenden Materials - 0,001 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-% an Wirkstoff; beim Einsatz zur Wasserbehandlung, bei der Erdölförderung, in Bohr- und Schneidölen, Treibstoffen, in Schwimmbädern, Rückkühlwerken, Luftbefeuchtungsanlagen oder in der Papierindustrie sind Wirkstoffmengen von 5 bis 500 ppm ausreichend. Gebrauchsfertige Desinfektionsmittellösungen enthalten z.B. 0,5 bis 10 Gew.-% an Wirkstoff.

Beispiele für solche Zubereitungen sind:

I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 7 und 10 Gew.-Teilen N-Methyl- α -pyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;

II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 2, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol ÖlsäureN-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes und 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl. Durch feines Verteilen des Gemisches in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gewichtsteilen Wasser enthält 0,02 Gew.-% des Wirkstoffes.

IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 3, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280 °C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl. Die Mischung dieser Dispersion mit 100 000 Gew.-Teilen Wasser enthält 0,02 % des Wirkstoffes;

V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält;

VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 5 und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin. Dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;

VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 6, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde. Diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;

VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 4, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenosulfonsäure harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;

IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 5, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykoether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls;

X. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 10 Gew.-Teilen der Verbindung Nr. 1, 4 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- α -sulfonsäure, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge, 38 Gew.-Teilen Kieselsäuregel und 38 Gew.-Teilen Kaolin. Durch feines Verteilen der Mischung in 10 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

Die Wirkstoffe wirken für sich allein als schaumarme Biozide. Eine bedeutende Steigerung der Wirkung dieser Verbindungen enthaltender biozider Zubereitungen wird erzielt, wenn man ihnen noch Tri-C₆- bis C₁₂-alkylmethylammoniumsalze, vorzugsweise in Mengen von 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Verbindungen der allgemeinen Formel I, zusetzt.

Die Wirkstoffe können auch mit anderen bekannten Mikrobiziden gemischt werden. In vielen Fällen erhält man dabei einen synergistischen Effekt, d.h. die mikrobizide Wirksamkeit der Mischung ist größer als die der (addierten) Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Die Zumischung der bekannten Mikrobizide zu den neuen Substanzen kann in einem Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 100:1 erfolgen.

Solche Wirkstoffe sind beispielsweise:

- 2-(Thiocyanomethylthio)-benzthiazol
- 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(2-propenyl-oxy)-ethyl]-1H-imidazol
- 5 2,4,5,6-Tetrachlor-isophthalodinitril
- Methylenbisthiocyanat
- Tributylzinnoxid, -naphthenat, -benzoat, -salicylat
- Mercaptobenzthiazol
- 1,2-Benzisothiazolon und seine Alkalisalze
- 10 Alkaliverbindungen des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids
- 2-(Methoxy-carbonylamino)-benzimidazol
- 2-Methyl-3-oxo-5-chlor-thiazolin-3-on
- Trihydroxymethyl-nitro-methan
- Glutardialdehyd
- 15 Chloracetamid
- Polyhexamethylenbisguanide
- 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on + Magnesiumsalze
- 3,5-Dimethyltetrahydro-1,3,5-2H-thiadiazin-2-thion
- Hexahydrotriazin
- 20 N,N-Methylolchloracetamid
- 2-n-Octyl-4-isothiazol-in-3-on
- Oxazolidine
- Bisoxazolidine
- 2,5-Dihydro-2,5-dialkoxy-2,5-dialkylfurane
- 25 Diethyl-dodecyl-benzyl-ammoniumchlorid
- Dimethyl-octadecyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid
- Dimethyl-didecyl-ammoniumchlorid
- Dimethyl-didodecyl-ammoniumchlorid
- Trimethyl-tetradecylammoniumchlorid
- 30 Benzyl-dimethyl-alkyl-(C₁₂-C₁₈)-ammoniumchlorid
- Dichlorbenzyl-dimethyl-dodecyl-ammoniumchlorid
- Cetylpyridiniumchlorid
- Cetylpyridiniumbromid
- Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid
- 35 Laurylpyridiniumchlorid
- Laurylpyridiniumbisulfat
- Benzyl-dodecyl-di(beta-oxyethyl)-ammoniumchlorid
- Dodecylbenzyl-trimethyl-ammoniumchlorid
- n-Alkyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid
- 40 (Alkylrest: 40 % C₁₂, 50 % C₁₄, 10 % C₁₆)
- Lauryl-dimethyl-ethyl-ammoniummethylsulfat
- n-Alkyl-dimethyl-(1-naphthylmethyl)-ammoniumchlorid
- (Alkylrest: 98 % C₁₂, 2 % C₁₄)
- Cetyldimethylbenzylammoniumchlorid
- 45 Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid

Weitere mögliche Mischungspartner sind beispielsweise:

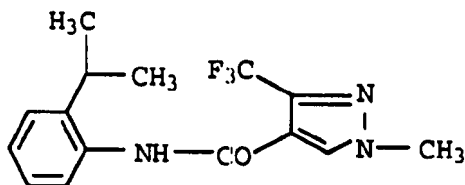
- 50 1,3-Dimethylol-5,5-dimethylhydantoin
- Dimethylolharnstoff
- Tetramethylolacetylendiarnstoff
- Dimethylolglyoxalmonourein
- Hexamethylentetramin
- 55 Glyoxal
- Glutardialdehyd
- N-Methylol-chloracetamid
- 1-(Hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-hydantoin

1,3-Bis-(hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin
 Imidazolidinylharnstoff
 1-(3-Chlorallyl)-3,5,7-triaza-1-azonia-adamantan-chlorid
 1,3-Bis-(β -ethylhexyl)-5-methyl-5-amino-hexahydropyrimidin
 5 1,3,5-Tris-(hydroxyethyl)-1,3,5-hexahydrotriazin
 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan
 5-Brom-5-nitro-1,3-dioxan
 2-Brom-2-nitropropandiol
 1,1'-Hexamethylen-bis-[5-(4-chlorphenyl)-biguanid]
 10 4,4-Diaminodiphenoxypropan
 2-Brom-2-nitro-propan-1,3-diol
 Sorbinsäure und ihre Salze
 p-Hydroxybenzoesäure und ihre Ester und Salze
 Zink-2-pyridinethiol-N-oxid
 15 2-[(Hydroxylmethyl)amino]-ethanol
 Dithio-2,2'-bis(benzmethyl-amid)
 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenoxy)-phenol
 Thio-bis-(4-chlorphenol)
 o-Phenyl-phenol
 20 Chlormethyl-dijodmethylsulfon
 p-Chlorphenyl-3-jodpropargyl-formal

Synthesebeispiele

25 Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I genutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Daten aufgeführt.

1. N-(2-(1-Methylethyl)phenyl)-1-methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureamid



a) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureethylester

Zu einer Lösung von 1,38 g Methylhydrazin in 30 ml Ethanol tropft man bei -35 bis -40 °C 7,20 g Ethoxymethyl-4,4,4-trifluoracetessigsäureethylester und rührt 1 Stunde bei 0 °C und 1 h bei 40 °C nach. Nach Verdampfen des Lösungsmittel isoliert man 6,02 g Kristalle vom Fp. 52 - 54 °C, der zu 85 % aus dem obigen Ester und zu 15 % aus 1-Methyl-5-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäureethylester besteht.

b) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäure

Zu 7,4 g Natriumhydroxid in 187 ml Wasser gibt man 41,5 g des obigen Rohprodukts aus a) setzt 3 ml Ethanol zu und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Abfiltrieren von wenig Rückstand säuert man das Filtrat mit konzentrierter Salzsäure auf pH 3 an. Nach Absaugen des Produkts, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen isoliert man 29,0 g der obigen Säure vom Fp. 201 - 202 °C.

c) 1-Methyl-3-trifluormethylpyrazol-4-carbonsäure-2'-sec.-butylanilid

Zu einer Lösung von 2,91 g der Säure aus b) und 1,60 g Triethylamin in 30 ml Dichlormethan tropft man bei 0 °C 1,90 g Thionylchlorid zu und rührt 3 Stunden bei 0 °C nach. Anschließend tropft man bei gleicher Temperatur eine Mischung von 2,43 g 2-sec.-Butylanilin und 1,60 g Triethylamin zu und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach Waschen des Ansatzes mit 60 ml Wasser isoliert man nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels 4,30 g Rohprodukt, aus dem man nach Umkristallisation aus Cyclohexan 3,50 g des obigen Anilids vom Fp. 126 - 129 °C erhält.

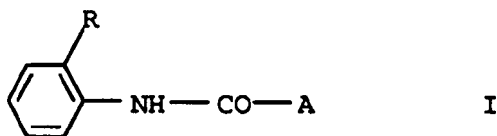
Beispiel 2

Zu einer Lösung von 3,25 g 3-Chlorthiophen-2-carbonsäure in 40 ml Dichlormethan gibt man bei 0 °C 2,4 g Triethylamin und tropft bei 0 °C 2,62 g Thionylchlorid zu und rührt 16 Stunden bei Raumtemperatur nach. Anschließend kühlt man auf 0 °C und tropft eine Mischung von 3,28 g 2-iso-Butylanilin und 2,4 g Triethylamin zu und rührt 12 Stunden bei Raumtemperatur nach. Nach Waschen des Ansatzes mit 50 ml 8 % Schwefelsäure, 30 ml Wasser, 30 ml 10 % Natriumbicarbonat-Lösung und 30 ml Wasser, Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man 4,6 g Öl, das nach Reinigung durch Säulenchromatographie an Kiesel mit Cyclohexan-Essigester-Gemisch (99:1) 3,6 g 3-Chlorthiophen-2-carbonsäure-2-isobutylanilin als Öl liefert.

Beispiel 3

- a) Zu einer Lösung von 1,5 g 2-iso-Butylanilin und 1,0 g Triethylamin in 12 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0 °C 2,5 g 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonsäurechlorid (J. Het. Chem. 22, 1621 (1985)). Nach 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 250 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 70 ml Essigester. Nach Trocknen, Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels sowie Anteigen des Rohprodukts mit Diisopropylether isoliert man 2,8 g 2-Chlor-4-trifluormethyl-5-thiazolcarbonsäure-2'-isobutylanilid vom Fp. 107 - 108 °C.
- b) In eine Lösung von 9,0 g des obigen Produkts und 0,7 g Phenol-4-sulfonsäure (65 %ig) in 100 ml Ethanol werden im Autoklav 30 ml Ammoniak aufgepreßt und bei 120 °C 24 Stunden gerührt. Nach Entspannen wird der Austrag filtriert, eingeengt und das Rohprodukt zwischen 300 ml Essigester und 100 ml Wasser verteilt. Aus der organischen Phase isoliert man nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels 7,0 g 2-Amino-4-trifluormethyl-5-thiazol-carbonsäure-2'-isobutylanilid vom Fp. 193 - 196.

Tabelle 1



| Bei- spiel Nr. | R | A | phys. Daten [Fp. (°C)] |
|----------------------|---|---|---------------------------------|
| 1 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ | A1 | 106-107 |
| 2 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | A1 | 105-108 |
| 3 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ | 3-Cl-thien-2-yl | Öl |
| 4 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 3-Cl-thien-2-yl | Öl |
| 5 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ | 2-NH ₂ -4-CF ₃ -thiazol-5-yl | 189-195 |
| 6 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 2-NH ₂ -4-CF ₃ -thiazol-5-yl | 193-196 |
| 7 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ | 1-CH ₃ -3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 126-129 |
| 8 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ | 2-NH ₂ , 4-CH ₃ -thiazol-5-yl | 229-232 |
| 9 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 2-NH ₂ , 4-CH ₃ -thiazol-5-yl | 219-220 |
| 10 | Cyclopentyl | 2-NH ₂ , 4-CH ₃ -thiazol-5-yl | 256-257 |

| Bei- spiel Nr. | R | A | phys. Daten [Fp. (°C)] |
|----------------------|---|--|---------------------------------|
| 11 | Cyclohexyl | 2-NH ₂ , 4-CH ₃ -thiazol-5-yl | 300-301 |
| 12 | Phenyl | 2-NH ₂ , 4-CH ₃ -thiazol-5-yl | 277-278 |
| 13 | Cyclopentyl | 2-NH ₂ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl | 208-209 |
| 14 | Cyclohexyl | 2-NH ₂ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl | 242-246 |
| 15 | Phenyl | 2-NH ₂ , 4-CF ₃ -thiazol-5-yl | 214-217 |
| 16 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 137-139 |
| 17 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ | 1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl | 158-160 |
| 18 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl | 121-123 |
| 19 | OCF ₂ CHF ₂ | 1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl | 114-115 |
| 20 | CH ₂ CH(CH ₂ CH ₃) ₂ | 1,3-(CH ₃) ₃ -pyrazol-4-yl | 91- 93 |
| 21 | Cyclopentyl | A1 | 130-133 |
| 22 | Cyclohexyl | A1 | 126-128 |
| 23 | Phenyl | A1 | 93- 94 |
| 24 | Cyclopentyl | 3-Cl-thien-2-yl | Öl |
| 25 | Cyclopent-2-en-1-yl | 3-Cl-thien-2-yl | Öl |
| 26 | Cyclohexyl | 3-Cl-thien-2-yl | Öl |
| 27 | Phenyl | 3-Cl-thien-2-yl | 96- 99 |
| 28 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ | 3-CH ₃ -thien-2-yl | Öl |
| 29 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 3-CH ₃ -thien-2-yl | 78- 80 |
| 30 | Cyclopentyl | 3-CH ₃ -thien-2-yl | Öl |
| 31 | Cyclohexyl | 3-CH ₃ -thien-2-yl | 95- 97 |
| 32 | Phenyl | 3-CH ₃ -thien-2-yl | Öl |
| 33 | CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ | 1-CH ₃ , 3-CHF ₂ -pyrazol-4-yl | 97-100 |
| 34 | CH ₂ CH(CH ₃) ₂ | 1-CH ₃ , 3-CHF ₂ -pyrazol-4-yl | 122-126 |
| 35 | Phenyl | 1-CH ₃ , 3-CHF ₂ -pyrazol-4-yl | 115-118 |
| 36 | Phenyl | 1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 147-148 |
| 37 | 4-Cl-phenyl | 1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 151-153 |
| 38 | 4-OCH ₃ -phenyl | 1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 152-154 |
| 39 | 4-F-phenyl | 1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 156-157 |
| 40 | 3-Cl-phenyl | 1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 92- 94 |
| 41 | 2-CH ₃ -phenyl | 1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 119-122 |
| 42 | CH ₂ CH(C ₂ H ₅) ₂ | 1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 83- 85 |
| 43 | OCF ₂ CHF ₂ | 1-CH ₃ , 3-CF ₃ -pyrazol-4-yl | 96- 98 |
| 44 | Phenyl | 1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl | 158-160 |
| 45 | 4-Cl-phenyl | 1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl | 165-166 |
| 46 | 4-OCH ₃ -phenyl | 1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl | 156-157 |
| 47 | 4-F-phenyl | 1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl | 175-176 |

| Bei- spiel Nr. | R | A | phys. Daten [Fp. (°C)] |
|----------------------|---------------------------|---|---------------------------------|
| 48 | 3-Cl-phenyl | 1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl | 104-106 |
| 49 | 2-CH ₃ -phenyl | 1,3-(CH ₃) ₂ -pyrazol-4-yl | 137-139 |

Beispiele zur biologischen Wirkung:

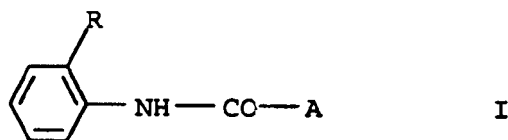
Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea

Paprikasämlinge (Sorte: "Neusiedler Ideal Elite") mit 4-5 gut entwickelten Blättern wurden mit einer wäßrigen Suspension [80% Wirkstoff / 20% Emulgator in der Trockenmasse] des Wirkstoffs tropfnaß gespritzt. Nach dem Abtrocknen des Spritzbelags wurden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes Botrytis cinerea besprüht und anschließend 5 Tage bei 22-24 °C und hoher Luftfeuchtigkeit aufbewahrt.

Nach dieser Zeit wiesen die nicht mit Wirkstoff vorbehandelten Kontroll-Pflanzen einen Pilzbefall von 80% auf, während die mit jeweils 500 ppm der Verbindungen Nr. 2, 5, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19 und 20 behandelten Pflanzen maximal zu 15% befallen waren.

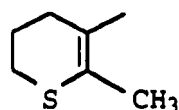
Patentansprüche

1. Carbonsäureanilide der Formel I

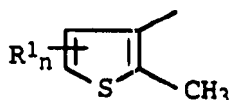


in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

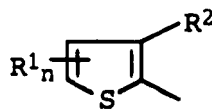
- R C₃-C₁₂-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₃-C₁₂-Alkenyloxy, C₃-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Alkinyloxy, wobei diese Gruppen partiell oder vollständig halogeniert sein können;
 C₃-C₇-Cycloalkyl, C₄-C₇-Cycloalkenyl, C₃-C₇-Cycloalkyloxy oder C₄-C₇-Cycloalkenyloxy, wobei diese Ringe ein bis drei C₁-C₄-Alkylgruppen tragen können;
 Phenyl, welches ein bis fünf Halogenatome und/oder ein bis drei der folgenden Reste tragen kann: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Halogenalkylthio;
 A ein cyclischer Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5:



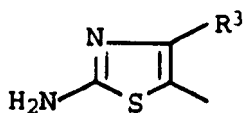
A1



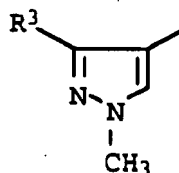
A2



A3



A4



A5

in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl;

R² Halogen oder C₁-C₄-Alkyl;

R³ C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt,

wobei R nicht Phenyl bedeutet, wenn A für 3-Methylthien-2-yl steht,

ausgenommen Verbindungen I, in denen A für A5 steht und

- R³ Methyl bedeutet, wenn

R für Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl steht oder in denen

- R³ Difluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 2,6-ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 5,5-Dimethylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht oder in denen

- R³ Chlordifluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclopentyl oder Cycloheptyl steht oder in denen

- R³ Trifluormethyl bedeutet, wenn

R für Cyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-t-Butylcyclohexyl, Cyclohexyloxy, 4-Methylcyclohexyloxy, 2,6-Dimethylcyclohexyloxy, Cyclohex-1-en-1-yl, 4-Ethylcyclohex-1-en-1-yl, 2-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, 4-t-Butylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Ethyl-2-methylcyclohex-1-en-1-yl, 6-Isopropylcyclohex-1-en-1-yl, Cyclopentyl, 1-Methylcyclopentyl, 1-Methylcyclopentyloxy, 2-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 3-Methylcyclopent-1-en-1-yl, 4-Methylcyclopent-1-en-1-yl, Cycloheptyl oder Cyclohept-1-en-1-yl steht.

2. Carbonsäureanilide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff oder Methyl;

R² Halogen oder Methyl;

R³ Methyl oder C₁-Halogenalkyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

3. Carbonsäureanilide der Formel I, gemäß Anspruch 1, in der R die in Anspruch 1 gegebene Bedeutung hat und A für einen cyclischen Rest aus der Gruppe der Formeln A1 bis A5 steht, in denen die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

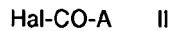
R¹ Wasserstoff oder Methyl;

R² Chlor oder Methyl;

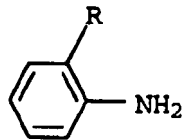
R³ Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl;

n 1 oder 2, wobei die Reste R¹ verschieden sein können, wenn der Wert von n 2 beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Carbonsäurehalogenid der Formel II



in der Hal für ein Halogenatom steht, in an sich bekannter Weise in Gegenwart einer Base mit einem Anilin der Formel III



III

umsetzt.

5. Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend eine fungizide Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 und inerte Zusatzstoffe.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, ihren Lebensraum und/oder die von Schadpilzen freizuhaltenden Pflanzen oder Materialien mit einer fungizid wirksamen Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 behandelt.
7. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Schadpilzen.
8. Verwendung der Verbindungen I gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zur Bekämpfung von Botrytis.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 4540

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.5) |
| X | FR-A-2 337 997 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) * Ansprüche * | 1, 7, 8 | C07D277/56 C07D231/14 C07D333/38 C07D335/02 A01N43/78 A01N43/10 A01N43/18 A01N43/56 |
| D | & DE-A-27 01 091 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANIZATION) --- | | |
| X | WO-A-91 01311 (MONSANTO COMPANY) * Ansprüche * | 1, 7, 8 | |
| X | EP-A-0 371 950 (MONSANTO COMPANY) * Ansprüche * | 1, 7, 8 | |
| X | FR-A-1 546 183 (UNIROYAL INC.) *Résumé* | 1, 7, 8 | |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 19, 11. November 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 115750j, ABDEL-LATEEF ET AL 'Systemic and chemotherapeutic fungicidal activity-chemical structure relation of some 4-methyl-5-thiazolecarboxylic acid derivatives.Laboratory screening tests' Seite 142 ; * Zusammenfassung * & ACTA PHYTOPATHOL. Bd. 8, Nr. 3 , 1973 Seiten 269 - 282 --- -/-- | 1, 7, 8 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenart DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 16. Dezember 1993 | Prüfer Henry, J |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 11 4540

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5) |
| X | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 15, 13. April 1981, Columbus, Ohio, US; abstract no. 115825f, G. A. WHITE ET AL 'Thiophene carboxamide fungicides' Seite 187 ; * Zusammenfassung * & PESTIC. BIOCHEM. PHYSIOL Bd. 14, Nr. 1 , 1980 Seiten 26 - 40 --- | 1,8 | |
| D,X | PESTICIDE BIOCHEMISTRY AND PHYSIOLOGY Bd. 25, Nr. 2 , April 1986 , NEW YORK Seiten 188 - 204 G.A. WHITE ET AL 'Thiophene carboxamide fungicides' * Seite 188 - Seite 191 * --- | 1,7,8 | |
| P,D, X | WO-A-93 11117 (MONSANTO COMPANY) * Ansprüche * --- | 1,7,8 | |
| P,X | EP-A-0 545 099 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche * ----- | 1,7,8 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5) |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 16. Dezember 1993 | Prüfer Henry, J |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | | | |

EPO FORM 1503 (01.92) (P/0102)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/029219 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07D 213/82**,
C07C 233/64, **A01N 43/40**

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/10320**

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. September 2002 (14.09.2002)

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
101 47 034.7 25. September 2001 (25.09.2001) **DE**

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRATZ, Matthias**

[DE/DE]; Sachsenweg 10, 67117 Limburgerhof (DE).
WIGGER, August [DE/DE]; Hinter dem Kloster 28,
95478 Kemnath-Stadt (DE). **ERK, Peter** [DE/DE];
Carl-Spitzweg-Str. 5a, 67227 Frankenthal (DE).
ZIEGLER, Hans [DE/DE]; Pfalzring 91, 67112 Mutter-
stadt (DE). **KRÖHL, Thomas** [DE/DE]; Scheurebenweg
20B, 55129 Mainz (DE). **JÄGER, Karl-Friedrich**
[DE/DE]; Weinbietstr. 18, 67117 Limburgerhof (DE).
MAYER, Horst [DE/BR]; Rua d.Canarios 123, Jardim
Panoram, CEP-12513-300 Guaratingueta (BR).

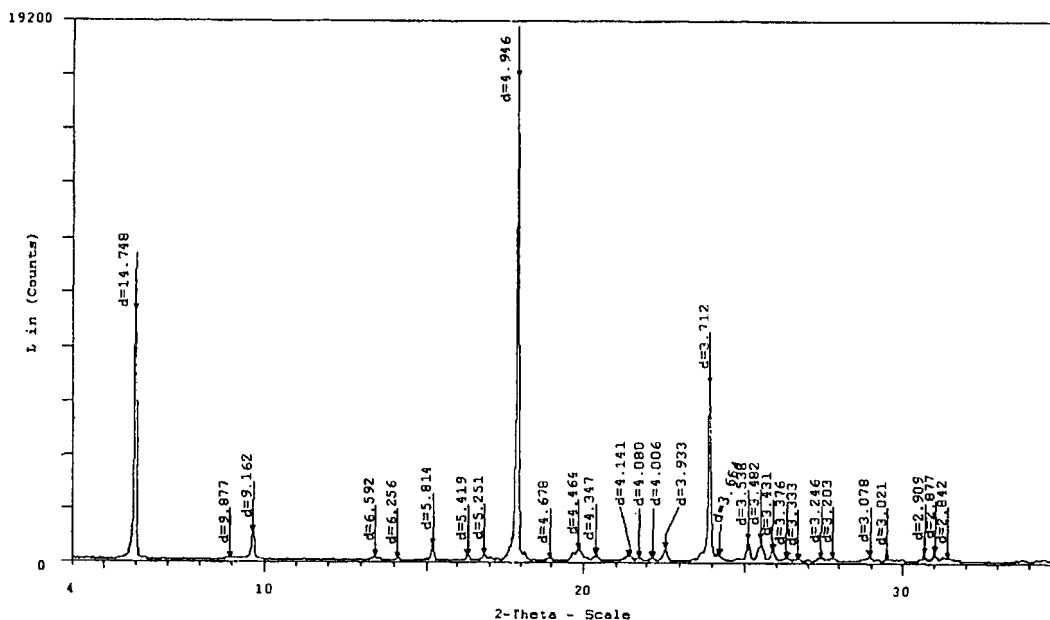
(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CRYSTALLINE HYDRATES OF NICOTINIC ACID ANILIDE AND BENZOYL ANILIDE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: KRISTALLINE HYDRATE VON NICOTINSAEURENILID- UND BENZOYLANILID-DERIVATEN



(57) Abstract: The invention relates to crystalline hydrates of substituted nicotinic acid anilide derivatives and substituted benzoic acid anilide derivatives of formula (1), the production and use thereof to combat phytopathogenic fungi and undesirable insect and acaricide attacks and/or to regulate the growth of plants; wherein A represents (A1) or (A2), R¹ represents phenyl substituted by halogen, R² represents difluoromethyl, trifluoromethyl, chlorine, bromine or iodine and R³ represents trifluoromethyl or chlorine.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kristalline Hydrate substituierter Nicotinsäureanilinderivate, und substituierter Benzoessäureanilinderivate der Formel (I), deren Herstellung und Verwendung zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, unerwünschtem Insekten- und Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen.(I), worin A für (A1) or (A2) steht, R¹ für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist, R² für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht, R³ für Trifluormethyl oder Chlor steht.

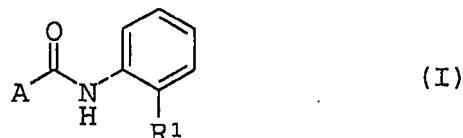
KRISTALLINE HYDRATE VON NICOTINSÄUREANILID- UND BENZOYLANILID-DERIVATEN

Beschreibung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kristalline substituierte Nicotinsäureanilid-Derivate der Formel I

10

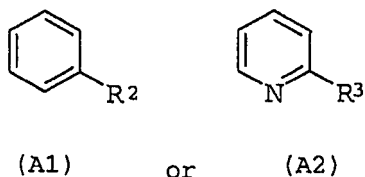


worin

15

A für

20



25 steht,

R¹ für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist,

R² für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder
30 Jod steht,

R³ für Trifluormethyl oder Chlor steht,

dadurch gekennzeichnet, dass sie als Hydrate vorliegen. Die vor-
35 liegende Erfindung umfasst weiterhin die Herstellung von Suspensionskonzentraten sowie Suspoemulsionen unter Verwendung des oben genannten Wirkstoffhydrates sowie Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen durch Verdün-
40 nen der oben genannten Formulierungen.

Die fungizide Wirkung von Pyridylamiden der Formel I (A=A2), eine Klasse von im Wesentlichen wasserunlöslichen Verbindungen, sowie Verfahren zu deren Herstellung sind bekannt (EP-A2 545099). Tech-
45 nisch erhältlich sind diese Verbindungen durch Kristallisation aus einem organischen Lösungsmittel.

2

Will man wasserunlösliche Verbindungen zwecks Applikation auf die entsprechenden Schädlinge oder Pflanzen in flüssiger Form formulieren, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- 5 1. Der Wirkstoff wird als Emulsionskonzentrat (EC) formuliert.
2. Der Wirkstoff wird als wässriges Suspensionskonzentrat (SC) formuliert. Hierbei kann dem SC noch eine organische Phase hinzugefügt werden, die optional eine weitere Hilfstoffe oder
10 Wirkstoffe enthalten kann. Die hergestellte Formulierung bezeichnet man als Suspoemulsion (SE).

Die Bereitstellung wässriger Formulierungen ist unter Berücksichtigung der Umweltbelastung durch organische Lösungsmittel, wie
15 sie in großen Mengen in ECs verwendet werden, vorteilhaft.

SCs bestehen im wesentlichen aus einer wässrigen Phase, in welcher der Wirkstoff nebst Hilfstoffen suspendiert ist. Die Herstellung von SCs ist dem Fachmann bekannt. Sie kann z.Bsp. durch
20 Vermahlen des oben genannten Wirkstoffes in Gegenwart diverser Hilfsstoffe sowie Wasser als kontinuierlichem Medium erfolgen (Mollet, H. und Grubemann, A. "Formulierungstechnik", WILEY-VCH, 2000, S. 133 ff.).

25 Unter dem Begriff Hilfstoffe sind hier Formulierungshilfsmittel wie Tenside, Andicker, Lösungsmittel, Antischaummittel, Bakterizide und Frostschutzmittel zu verstehen.

Genannte SC's können zur Herstellung von SE's verwendet werden.
30 Dies geschieht in der Regel dann, wenn der bzw. die in der Suspension enthaltene Wirkstoffe mit flüssigen, nicht wassermischbaren Wirkstoffen, Wirkstoffölen oder mit einer organischen Wirkstofflösung eines nicht wasserlöslichen Wirkstoffes in einer Fertigformulierung kombiniert werden sollen. Die Herstellung von SEs
35 ist dem Fachmann bekannt und kann z.Bsp. nach dem in EP-A 707445 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Bei der Herstellung der oben erwähnten SCs ist es erforderlich, den Wirkstoff in Gegenwart von Wasser und weiterer Hilfstoffe
40 möglichst fein zu vermahlen.

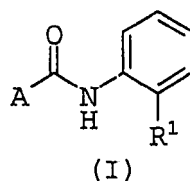
Dies ist jedoch bei den oben genannten Nicotinsäureanilid-Derivaten überraschender Weise nicht möglich, da diese bei der Herstellung eines SCs einen lehmartigen Feststoff bilden, welcher einen
45 weiteren Mahlvorgang verhindert.

3

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war somit, den Wirkstoff der-
gestalt zu modifizieren, dass eine Vermahlung mit Hilfstoffen in
Gegenwart von Wasser erfolgen kann.

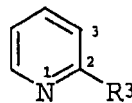
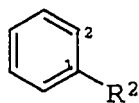
5 Die Aufgabe wurde gelöst durch die Bereitstellung der entspre-
chenden Hydrate von Nicotinsäureanilid-Derivaten. Überraschender
Weise wurde gefunden, dass die Vermahlung der Hydrate im Gegen-
satz zu den Anhydraten ohne Probleme erfolgen konnte.

10 Beansprucht werden in der vorliegenden Erfindung Hydrate von Ni-
cotinsäureanilid-Derivaten der Formel I:



worin

20 A für



R¹ für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist;

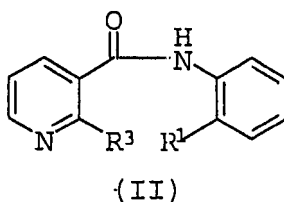
30

R² für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder
Jod steht,

R³ für Trifluormethyl oder Halogen steht; wobei die Verknüpfung
35 von A1 in 2-Position und von A2 in 3 Position zur Stammverbin-
dung I bevorzugt ist.

Hierbei sind Hydrate von Nicotinsäureanilid-Derivaten der Formel
II besonders bevorzugt:

40



45

worin

R¹ für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist;

5 R³ für Halogen steht.

Vorzugsweise ist der Phenylrest 1 bis 3-fach durch Halogen substituiert.

10 Hierbei ist unter Halogen Fluor, Chlor, Brom, Iod oder Iod, besonders bevorzugt Chlor zu verstehen.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verbindung 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamid.

15

Unter den oben genannten Hydraten der Nicotinsäureanilid-Derivate sind die entsprechenden Monohydrate besonders bevorzugt.

Die Herstellung der Amidverbindungen der Formel I oder II ist
20 beispielsweise aus der EP-A-545 099 oder EP-A-589 301 bekannt oder kann nach analogen Verfahren erfolgen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin Verfahren zur Herstellung der oben genannten Hydrate.

25

In einer Ausführungsform (Verfahren 1) umfasst das Verfahren die folgenden Schritte:

a) Lösen des Anhydrides von I in einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel; und
30

b) Präzipitation des Hydrates von I durch Zugabe von Wasser.

Hierbei ist unter dem Begriff wasserlösliches Lösungsmittel ein
35 Lösungsmittel zu verstehen, dass zu mindestens 5% in Wasser löslich ist.

Das Verhältniss Wasser/organische Phase beträgt in Schritt a) des oben genannten Verfahrens im allgemeinen 1:10 bis 10:1, bevorzugt
40 1:3 bis 3:1.

Hierbei können als wasserlösliche organische Lösungsmittel cyclische Ether wie Dioxan oder Tetrahydrofuran, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Pentanol, sowie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon oder Mischungen der vorgenannten
45

5

Lösungsmittel verwendet werden. Bevorzugt ist die Verwendung von Tetrahydrofuran.

In einer weiteren Ausführungsform (Verfahren 2) umfasst das Verfahren die folgenden Schritte:

- a) Vermischen einer das Anhydrat von I enthaltenden organischen Lösung mit Wasser;
- 10 b) Erhitzen der in Schritt a) hergestellten Mischung auf eine Temperatur von 30-150°C;
- c) Abkühlen der hergestellten Lösung.

15 Das Verhältniss Wasser/organische Phase beträgt in Schritt a) des oben genannten Verfahrens im allgemeinen 10:1 bis 1:10, bevorzugt 1:3 bis 3:1.

Hierbei können als organische Lösungsmittel cyclische Ether wie
20 Dioxan oder Tetrahydrofuran, Ketone wie Aceton, Cyclohexanon oder MEK oder aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol oder Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon oder Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel verwendet werden.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform von Verfahren 2 wird die Lösung in Schritt b) bevorzugt bei einer Temperatur von 30-70°C, besonders bevorzugt von 30-60°C inkubiert und im Anschluß entsprechend abgekühlt.

30 In einer weiteren Ausführungsform (Verfahren 3) umfasst das Verfahren die folgenden Schritte:

- a) Vermischen des festen Anhydrates von I mit Wasser; und
- 35 b) Erhitzen der in Schritt a) hergestellten Mischung auf eine Temperatur von 30-150°C bis das Anydrat zu in das Hydrat umgewandelt ist; oder
- c) Inkubation der in Schritt a) hergestellten Mischung, wobei
40 diese Scherkräften ausgesetzt wird, bis das Anydrat zu in das Hydrat umgewandelt ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform des oben genannten Verfahrens wird die Lösung in Schritt b) bevorzugt bei einer Temperatur
45 von 30-70°C, besonders bevorzugt von 30-60°C inkubiert und im Anschluß entsprechend abgekühlt.

6

Hierbei liegt die Inkubation in Schritt b) in einem Zeitraum von 30 min bis 48 h. Die Umwandlung von Anhydrat in das Hydrat erfolgt zu mindestens 50% bevorzugt mindestens 70%.

- 5 Die Inkubation in Schritt c) wird mindestens über einen Zeitraum von 30 min bis 48 Stunden durchgeführt.

Das in Schritt c) beschriebene Aussetzen der Mischung mit starken Scherkräften kann durch Mahlung mittels geeigneter Mühlen erfolgen. Besonders bewährt haben sich hierbei Mühlen mit kurzer Verweilzeit des Produktes wie Rotor-Stator-Mühlen.

In beiden der oben genannten Verfahren kann der Umwandlungsgrad vom Anhydrat in das Hydrat mittels geeigneter Analytik wie z.Bsp
15 IR-Spektroskopie oder Röntgen-Pulverdiffraktometrie überprüft werden.

Die Umwandlung von Hydrat/Anhydrat kann mittels IR kann beispielsweise durch die Verschiebung charakteristischer Banden
20 (z.Bsp. C=O Streckschwingung) quantifiziert werden. So verschiebt sich beispielsweise die C=O Streckschwingung vom 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidhydrat zum 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidmonohydrat von von 1650cm⁻¹ auf 1660cm⁻¹. Das Verschwinden der Bande bei 1650cm⁻¹
25 weist somit auf eine vollständige Umwandlung von Anhydrat zum Hydrat hin.

In Verfahren 3 kann die Herstellung des jeweiligen Hydrates nach einem der oben genannten Verfahren bereits in Gegenwart von Hilfstoffen erfolgen (sog. Direktverfahren).
30

Gegenstand der vorliegenden Erfindungen sind auch Suspoemulsionen (SE) bzw. Suspensionskonzentrate (SC) enthaltend als wesentliche Komponente das Hydrat eines Wirkstoffes I, wobei vorzugsweise
35 A=A2 ist.

Zur Herstellung von SCs wird beispielsweise das Hydrat des Nicotinsäureanilid-Derivates in Gegenwart von Tensiden, gegebenenfalls weiterer Hilfstoffe in Wasser vermahlen.

40

In einer möglichen Ausführungsform der oben genannten Herstellungsweise werden zunächst die Tenside zusammen mit dem Frostschutzmittel und Wasser homogenisiert und dann ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Hydrat des Nicotinsäureanilid-Derivates hinzugefügt. Die erhaltene Maische kann anschließend direkt in einer Mühle z.Bsp. Rührwerks-Kugelmühle zerkleinert werden. Weitere geeignete Mühlen sind in Mollet, H. und Gru-

bemann, A. "Formulierungstechnik", WILEY-VCH, 2000 erwähnt. Um die gewünschte Feinheit zu erreichen, kann es erforderlich sein, die Mühlenpassage mehrmals zu wiederholen.

- 5 Ist die gewünschte Kornverteilung von vorzugsweise von 40% kleiner als 2 Mikron und 100% kleiner als 12 Mikron erreicht, kann die Suspension in der Regel mit thixotropen Agentien versetzt werden.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Hydrat über die Schritte a) und b) des Verfahrens 3 hergestellt, wobei die entstehende Mischung zuvor mit entsprechenden Hilfstoffen versetzt worden ist. Im direkten Anschluß wird die hergestellte Mischung über wie oben beschrieben fein vermahlen. Hierbei ist das Vermahlen über eine Rührwerkskugelmühle besonders bevorzugt.

Für die oben genannten Formulierungen geeignete Tenside sind ionische Tenside und nichtionische Tenside, bevorzugt sind Gemische aus beiden.

20

- Geeignete ionische Tenside sind beispielsweise Alkylarylsulfonate, Phenylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkylethersulfate, Alkylarylethersulfate, Alkylpolyglykoetherphosphate, Polyarylphenyletherphosphate, Alkylsulfosuccinate, Olefinsulfonate, Paraffinsulfonate, Petroleumsulfonate, Tauride, Sarkoside, Fettsäuren, Alkyl-naphthalinsulfonsäuren, Naphthalinsulfonsäuren, Ligninsulfonsäuren, Kondensationsprodukte sulfonierter Naphthaline mit Formaldehyd oder mit Formaldehyd und Phenol und gegebenenfalls Harnstoff, Lignin-Sulfit-Ablauge, einschließlich ihrer
- 25 Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- und Amin-Salze, Alkylphosphate, quartäre Ammoniumverbindungen, Alkylphosphate, Aminoxide, Betaine und deren Gemische sowie Polycarboxylate wie z.Bsp. Polyacrylate, Maleinsäureanhydrid/Olefin-Copolymere (z.Bsp. Sokalan®CP9, BASF).
- 35 Bevorzugt sind Kondensationsprodukte sulfonierter Naphthaline oder Phenole mit Formaldehyd und gegebenenfalls Harnstoff, die als wasserlösliche Salze wie z.Bsp. als Natriumsalz vorliegen, wie Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd Kondensationsprodukte oder Kondensationsprodukte aus Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und
- 40 Harnstoff vorliegen (z.Bsp. Verbindungen wie Wettol®D1, Tamol®NN, Tamol®NH der Firma BASF oder Morwet®D425 der Firma Witco).

- Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise Alkylphenolalkoxylate, Alkoholalkoxylate, Fettaminalkoxylate, Polyoxyethylglycerolfettsäureester, Rizinusölalkoxylate, Fettsäurealkoxylate, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurepolydiethanolamide, Lanolinethoxylate, Fettsäurepolyglykolester, Isotridecylalkohol,

Fettsäureamide, Methylcellulose, Fettsäureester, Silicon-Öle, Alkylpolyglykoside, Glycerolfettsäureester, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polyethylenglykolpolypropylenglykol-Blockcopolymere, Polyethylenglykolalkylether, Polypropylenglykolalkyl-
5 ether, Polyethylenglykolpolypropylenglykolether-Blockcopolymere und deren Gemische.

Bevorzugt sind Polyethylenglykolpolypropylenglykol-Blockcopolymere, Polyethylenglykolalkylether, Polypropylenglykolalkyl-
10 ether, Polyethylenglykolpolypropylenglykolether-Blockcopolymere (z. Bsp. Verbindungen der Pluronic®-Serie der BASF), Fettsäurealkoholalkoxylate (z.Bsp. Verbindungen der Plurafac®-Serie von BASF, Atlas®G5000 der Uniqema oder Witoconol® NS500 der Crompton/Witco) und deren Gemische.

15 Bevorzugte Gemische von ionischen und nichtionischen Tensiden bestehen aus Polyethylenglykolpolypropylenglykolether-Blockcopolymere und/oder Fettsäurealkoxylate zusammen mit Kondensationsprodukten aus sulfonierten Phenole mit Harnstoff und Formaldehyd
20 bzw. Naphthalinsulfonsäure-formaldehyd-Kondensationsprodukte (z.Bsp. Verbindungen wie Wettol®D1, Tamol®NN, Tamol®NH der Firma BASF oder Morwet®D425 der Firma Witco).

Für die oben genannten Formulierungstypen geeignete die Viskosität verändernde Additive sind Verbindungen, die der Formulierung ein pseudoplastisches Fließverhalten verleihen, d.h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige Viskosität im bewegten Zustand.

Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Polysaccharide bzw.
30 organische Schichtmineralien wie Xanthan Gum (Kelzan® der Fa. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone Poulenc) oder Veegum® (Firma R.T. Vanderbilt) oder Attaclay® (Firma Engelhardt).

Als für die erfindungsgemäßen Formulierungen geeignete Anti-
35 schaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen (wie z.Bsp. Silikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langkettige Alkohole, Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Betracht.

40 Bakterizide können zur Stabilisierung der wäßrigen Fungizid-Formulierung zugesetzt werden. Geeignete Bakterizide sind beispielsweise Proxel® der Fa. ICI oder Acticide® RS der Fa. Thor Chemie und Kanthon® MK der Firma Rhom & Haas.

45 Geeignete Frostschutzmittel sind z.Bsp. Ethylenglycol, Propylenglycol oder Glycerin.

Zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder zur Erzielung besonderer Effekte, z.B. zusätzlicher Schutz gegen Insekten, Spinnentiere oder Milben können die vorstehend genannten Formulierungen mit weiteren agrochemischen Wirkstoffen kombiniert werden, die im letzten Fall mit geeigneten Additiven eingearbeitet werden können. Hierbei ist unter dem Begriff Additiv eine Auswahl aus den oben genannten Tensiden und weiteren Hilfstoffen zu verstehen. Bei einer SC-Formulierung können zusätzliche Wirkstoff in der wässrigen Phase gelöst oder in fein vermahlener Form suspendiert vorliegen. Im Falle einer SE-Formulierung ist in dem erfindungsgemäßen SC ein weiterer Wirkstoff in flüssiger oder gelöster Form emulgiert in der Formulierung neben dem suspendierten Wirkstoff vorhanden.

Für die organische Phase der erfindungsgemäßen SE-Formulierungen sind aromatische Kohlenwasserstoffe auf Alkylbenzolbasis wie z.B. Xylol, Toluol, Trimethylbenzol, Methylethylbenzol, Dimethylethylbenzol, Diethylbenzol, Tetramethylbenzol und Pentamethylbenzol geeignet. Besonders geeignet sind Gemische von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie die mit der Bezeichnung Solvesso® (Hersteller Esso) oder Shellsol® (Hersteller Shell) im Handel erhältlichen Lösungsmittel. Als Lösungsmittel auf rein aliphatischer Basis können Paraffinöl (z.B. Linpar®: C₁₄-C₁₇-Kohlenwasserstoff-Fraktion der Fa. Wintershall), aber auch native Öle wie Rapsöl und Sojaöl zum Einsatz kommen, soweit sie den Wirkstoff ausreichend zu lösen vermögen. Desweiteren können Ester natürlicher und synthetischer Fettsäuren oder Polycarbonsäuren sowie deren Gemische (z.Bsp. Acetate wie Methylacetat, Ethylacetat, Propylacetat aber auch Acetate von höherkettigen Alkoholen (C₅-C₂₀-Alkohole), Dialkyladipat, Alkyl-glutarat oder Alkylcitrat) verwendet werden.

Unter dem Begriff des agrochemischen Wirkstoffes sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl Fungizide als auch Insektizide und Wachstumsregulatoren zu verstehen.

Die folgende Liste von Fungiziden zeigt mögliche Wirkstoffe auf, soll aber nicht auf diese beschränkt sein:

Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethyldithiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisdithiocarbamat, Manganethylenbisdithiocarbamat, Mangan-Zink-ethylendiamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)disulfid;

Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;

5

- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon,
- 10 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-
- 15 phthalimid, N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäure-diamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz,
- 20 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-fu-
- 25 ran-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoesäure-anilid, 2-Iodbenzoesäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-
- 35 4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphen-
- 40 oxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorphenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol, α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol,
- 45 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

11

Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,

5 Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,

Zimtsäureamide wie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,

10

sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyace-

15 tyl)-alanin-methyl-ester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin- 2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphe-
20 nyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonssäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylamino-carbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphe-
nyl)-pentyl]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- α -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-tri-
25 fluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol, 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imidazol-1-sulfonsäuredimethylamid, 3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methylbenzamid.

30

Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[α -(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl}-3-methoxyacrylat (azoxystrobin), Methyl-E-methoxyimino-[α -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid (Metominostrobin),
35 Methyl-E-methoxyimino-[α -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-{2-[2-trifluormethylpyridyl-6-]oxymethyl}-phenyl}3-methoxyacrylat, (E,E)-Methoximino-{2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminooxymethyl]-phenyl}-essigsäuremethylester (trifloxystrobin), Methyl-N-(2-{[1-(4-chlorphenyl)-1H-pyra-
40 zol-3-yl]oxymethyl}phenyl)N-methoxy-carbamat.

Die folgende Liste von Insektiziden zeigt mögliche Wirkstoffe auf, soll aber nicht auf diese beschränkt sein:

45

12

Neonicotinoide/Chlornicotinyl-Verbindungen (wie Imidacloprid, Acetamiprid, Nitenpyram, Thiacloprid, Thiamethoxam, MIT-446 (Terafuranitidine)

5 Pyrrole (wie Chlorphenapyr, Fludioxonil)

Organophosphate (wie Acephate, Azinphos-methyl, Chlorpyrifos, Dimethoate, Disulfoton Fosthiazate, Methamidophos, Methidathion, Methyl-Parathion, Oxydemeton-methyl, Phorate, Phosalone, Phosmet, 10 Profenofos, Trichlorfon, Malathion, Phosphamidon, Monocrotophos, Fenitrothion, Diazinon, EPN)

Carbamate (wie Alanycarb, Aldicarb, Benfuracarb, Carbofuran, Carbosulfan, Furathiocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Thiodicarb, 15 Fenobucarb)

Pyrethroide (wie Bifenthrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Ethofenprox, Esfenvalerate, Fenpropathrin, Flucythrinate, Fluvalinate, Lambda-Cyhalothrin, Permethrin, Pyrethrin I, Pyrethrin II, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tralomethrin, Zeta-Cypermethrin) 20

Harnstoffderivate (wie Diflubenzuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Triflumuron 25

Juvenuide (wie Buprofezin, Diofenolan, Fenoxycarb, Pyriproxifen, Methoxyfenozone, Tebufenozone)

Die folgende Liste von Verbindungen mit wachstumsregulatorischer 30 Wirkung zeigt mögliche Wirkstoffe auf, soll aber nicht auf diese beschränkt sein:

1-Naphthylacetamid, 1-Naphthylelessigsäure, 2-Naphthyl oxyessigsäure, 3-CPA, 4-CPA, Ancymidol, Anthrachinon, BAP, Butifos; Tribufos, Butralin, Chlorflurenol, Chlormequat, Clofencet, Cyclanilide, Daminozide, Dicamba, Dikegulac sodium, Dimethipin, Chlorfenethol, Etacelasil, Ethephon, Ethychlozate, Fenoprop, 2,4,5-TP, Fluoridamid, Flurprimidol, Flutriafol, Gibberellic acid, Gibberillin, Guazatin, Imazalil, Indolylbittersäure, Indolylelessigsäure, Karetazan, Kinetin, Lactidichlor-ethyl, Maleic hydrazide, 40 Mefluidide, Mepiquat-chlorid, Naptalam, Paclobutrazole, Prohexadione calcium, Quinmerac, Sintofen, Tetcyclacis, Thidiazuron, Triiodobezoicacid, Triapenthenol, Triazethan, Tribufos, Trinexapacethyl, Uniconazole.

13

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen, welches darauf basiert, daß man eine erfindungsgemäße SC bzw. SE Formulierung entsprechend verdünnt und auf den jeweiligen Schädling oder Pflanze appliziert, wobei die SC- bzw. SE-Formulierung jeweils einen weiteren der oben erwähnten agrochemischen Wirkstoffe enthalten kann. Die Verdünnung richtet sich hierbei nach Art des Wirkstoffes bzw. Wirkstoffkombination.

10

Unter phytopathogenen Pilzen bekämpfbar durch die erfindungsgemäßen Formulierungen sind beispielsweise folgende Spezies zu verstehen:

- 15 *Alternaria*-Arten, *Podosphaera*-Arten, *Sclerotinia*-Arten, *Physalospora* canker an Gemüse und Obst, *Eotrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Corynespora melonis* an Gurken, Erdbeeren; *Colletotrichum*-Arten an Gurken; *Diplocarpon rosae* an Rosen; *Elsinoe fawcetti* und *Diaporthe citri* an Citrus-
- 20 Früchten; *Sphaerotheca*-Arten an Gurken, Kürbisgewächsen, Erdbeeren und Rosen; *Cercospora*-Arten an Erdnüssen, Zuckerrüben, Eierpflanzen und Dattelpflaumen; *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Leveillina taurica* an Piment; *Mycosphaerella*-Arten an Äpfeln und Japanischer Aprikose;
- 25 *Phyllactinia kakicola*, *Gloesporium kaki*, an Japanischer Aprikose; *Gymnosporangium yamadae*, *Leptothrydium pomi*, *Podosphaera leucotricha* und *Gloedea pomigena* an Äpfeln; *Cladosporium carpophilum* an Birnen und Japanischer Aprikose; *Phomopsis*-Arten an Birnen; *Phytopora*-Arten an Citrus Früchten, Kartoffeln, Zwiebeln;
- 30 *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Erysiphe graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen, *Glomerella cingulata* an Tee; *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen, *Plasmopara viticola* an Reben und Grape-
- 35 fruits, *Personospora*-Arten an Zwiebeln, Spinat und Chrysantemen; *Phaeoisariopsis vitis* und *Spaceloma ampelina* an Grapefruits; *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken, *Puccinia*-Arten und *Typhula*-Arten an Getreide, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Rhizoctonia*-Ar-
- 40 ten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Septoria nodorum* an Weizen, *Uncinula necator* an Reben, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

Unter Insekten bekämpfbar durch die erfindungsgemäßen Formulierungen sind beispielsweise Insekten

14

aus der Ordnung Lepidoptera (Schmetterlinge und Motten) beispielsweise *Agrotis ypsilon*, *Agrotis segetum*, *Alabama argillacea*, *Anticarsia gemmatalis*, *Argyresthia conjugella*, *Autographa gamma*, *Bupalus piniarius*, *Cacoecia murinana*, *Capua reticulana*, *Cheimato-*
 5 *bia brumata*, *Choristoneura fumiferana*, *Choristoneura occidenta-*
lis, *Cirphis unipuncta*, *Cydia pomonella*, *Dendrolimus pini*, *Dia-*
phania nitidalis, *Diatraea grandiosella*, *Earias insulana*, *Elasmo-*
palpus lignosellus, *Eupoecilia ambiguella*, *Evetria bouliana*, *Fel-*
tia subterranea, *Galleria mellonella*, *Grapholitha funebrana*, *Gra-*
 10 *pholitha molesta*, *Heliothis armigera*, *Heliothis virescens*, *Helio-*
this zea, *Hellula undalis*, *Hibernia defoliaria*, *Hyphantria cunea*,
Hyponomeuta malinellus, *Keiferia lycopersicella*, *Lambdina fiscel-*
laria, *Laphygma exigua*, *Leucoptera coffeella*, *Leucoptera sci-*
tella, *Lithotis blancardella*, *Lobesia botrana*, *Loxostege sticti-*
 15 *calis*, *Lymantria dispar*, *Lymantria monacha*, *Lyonetia clerkella*,
Malacosoma neustria, *Mamestra brassicae*, *Orgyia pseudotsugata*,
Ostrinia nubilalis, *Panolis flammea*, *Pectinophora gossypiella*,
Peridroma saucia, *Phalera bucephala*, *Phthorimaea operculella*,
Phyllocnistis citrella, *Pieris brassicae*, *Plathypena scabra*, *Plu-*
 20 *tella xylostella*, *Pseudoplusia includens*, *Rhyacionia frustrana*,
Scrobipalpula absoluta, *Sitotroga cerealella*, *Sparganothis pille-*
riana, *Spodoptera frugiperda*, *Spodoptera littoralis*, *Spodoptera*
litura, *Thaumatopoea pityocampa*, *Tortrix viridana*, *Trichoplusia*
ni und *Zeiraphera canadensis*,

25

aus der Ordnung Coleoptera (Käfer), z.B. *Agrilus sinuatus*, *Agriotes*
lineatus, *Agriotes obscurus*, *Amphimallus solstitialis*, *An-*
isandrus dispar, *Anthonomus grandis*, *Anthonomus pomorum*, *Atomaria*
linearis, *Blastophagus piniperda*, *Blitophaga undata*, *Bruchus ru-*
 30 *fimanus*, *Bruchus pisorum*, *Bruchus lentis*, *Byctiscus betulae*, *Cas-*
sida nebulosa, *Cerotoma trifurcata*, *Ceuthorrhynchus assimilis*,
Ceuthorrhynchus napi, *Chaetocnema tibialis*, *Conoderus vesperti-*
nus, *Crioceris asparagi*, *Diabrotica longicornis*, *Diabrotica*
12-punctata, *Diabrotica virgifera*, *Epilachna varivestis*, *Epitrix*
 35 *hirtipennis*, *Eutinobothrus brasiliensis*, *Hylobius abietis*, *Hypera*
brunneipennis, *Hypera postica*, *Ips typographus*, *Lema bilineata*,
Lema melanopus, *Leptinotarsa decemlineata*, *Limonius californicus*,
Lissorhoptrus oryzophilus, *Melanotus communis*, *Meligethes aeneus*,
Melolontha hippocastani, *Melolontha melolontha*, *Oulema oryzae*,
 40 *Ortiorrhynchus sulcatus*, *Otiorrhynchus ovatus*, *Phaedon cochlea-*
riae, *Phyllotreta chrysocephala*, *Phyllophaga sp.*, *Phyllopertha*
horticola, *Phyllotreta nemorum*, *Phyllotreta striolata*, *Popillia*
japonica, *Sitona lineatus* und *Sitophilus granaria*,

45 aus der Ordnung der Diptera (Zweiflügler), z.B. *Aedes aegypti*,
Aedes vexans, *Anastrepha ludens*, *Anopheles maculipennis*, *Cerati-*
tis capitata, *Chrysomya bezziana*, *Chrysomya hominivorax*, *Chryso-*

15

mya macellaria, *Contarinia sorghicola*, *Cordylobia anthropophaga*,
Culex pipiens, *Dacus cucurbitae*, *Dacus oleae*, *Dasineura brassi-*
cae, *Fannia canicularis*, *Gasterophilus intestinalis*, *Glossina*
morsitans, *Haematobia irritans*, *Haplodiplosis equestris*, *Hylemyia*
5 *platura*, *Hypoderma lineata*, *Liriomyza sativae*, *Liriomyza trifo-*
lii, *Lucilia caprina*, *Lucilia cuprina*, *Lucilia sericata*, *Lycoria*
pectoralis, *Mayetiola destructor*, *Musca domestica*, *Muscina stabu-*
lans, *Oestrus ovis*, *Oscinella frit*, *Pegomya hysocyami*, *Phorbia*
antiqua, *Phorbia brassicae*, *Phorbia coarctata*, *Rhagoletis cerasi*,
10 *Rhagoletis pomonella*, *Tabanus bovinus*, *Tipula oleracea* und *Tipula*
paludosa,

aus der Ordnung *Thysanoptera*, z.B. *Frankliniella fusca*, *Frankli-*
niella occidentalis, *Frankliniella tritici*, *Scirtothrips citri*,
15 *Thrips oryzae*, *Thrips palmi* und *Thrips tabaci*,

aus der Ordnung *Hymenoptera*, z.B. *Athalia rosae*, *Atta cephalotes*,
Atta sexdens, *Atta texana*, *Hoplocampa minuta*, *Hoplocampa testudi-*
nea, *Monomorium pharaonis*, *Solenopsis geminata* und *Solenopsis in-*
20 *victa*,

aus der Ordnung *Heteroptera*, z.B. *Acrosternum hilare*, *Blissus*
leucopterus, *Cyrtopeltis notatus*, *Dysdercus cingulatus*, *Dysdercus*
intermedius, *Eurygaster integriceps*, *Euschistus impictiventris*,
25 *Leptoglossus phyllopus*, *Lygus lineolaris*, *Lygus pratensis*, *Nezara*
viridula, *Piesma quadrata*, *Solubea insularis* und *Thyanta perdi-*
tor,

aus der Ordnung *Homoptera*, z.B. *Acyrtosiphon onobrychis*, *Adelges*
30 *laricis*, *Aphidula nasturtii*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Aphis sam-*
buci, *Brachycaudus cardui*, *Brevicoryne brassicae*, *Cerosipha gos-*
sypii, *Dreyfusia nordmannianae*, *Dreyfusia piceae*, *Dysaphis radi-*
cola, *Dysaulacorthum pseudosolani*, *Empoasca fabae*, *Macrosiphum*
avenae, *Macrosiphum euphorbiae*, *Macrosiphon rosae*, *Megoura vi-*
35 *ciae*, *Metopolophium dirhodum*, *Myzodes persicae*, *Myzus cerasi*, *Ni-*
laparvata lugens, *Pemphigus bursarius*, *Perkinsiella saccharicida*,
Phorodon humuli, *Psylla mali*, *Psylla piri*, *Rhopalomyzus ascaloni-*
cus, *Rhopalosiphum maidis*, *Sappaphis mala*, *Sappaphis mali*, *Schi-*
zaphis graminum, *Schizoneura lanuginosa*, *Trialeurodes vaporario-*
40 *rum* und *Viteus vitifolii*,

aus der Ordnung *Isoptera*, z.B. *Calotermes flavicollis*, *Leucoter-*
mes flavipes, *Reticulitermes lucifugus* und *Termes natalensis*,

45 aus der Ordnung *Orthoptera*, z.B. *Acheta domestica*, *Blatta orien-*
talis, *Blattella germanica*, *Forficula auricularia*, *Gryllotalpa*
gryllotalpa, *Locusta migratoria*, *Melanoplus bivittatus*, *Melano-*

plus femur-rubrum, Melanoplus mexicanus, Melanoplus sanguinipes, Melanoplus spretus, Nomadacris septemfasciata, Periplaneta americana, Schistocerca americana, Schistocerca peregrina, Stauronotus maroccanus und Tachycines asynamorus,

5

aus der Ordnung Acari, z.B. *Amblyomma americanum, Amblyomma variegatum, Argas persicus, Boophilus annulatus, Boophilus decoloratus, Boophilus microplus, Brevipalpus phoenicis, Bryobia praetiosa, Dermacentor silvarum, Eotetranychus carpini, Eriophyes*

- 10 *sheldoni, Hyalomma truncatum, Ixodes ricinus, Ixodes rubicundus, Ornithodoros moubata, Otobius megnini, Paratetranychus pilosus, Dermanyssus gallinae, Phyllocoptruta oleivora, Polyphagotarsonemus latus, Psoroptes ovis, Rhipicephalus appendiculatus, Rhipicephalus evertsi, Sarcoptes scabiei, Tetranychus cinnabarinus, Tetranychus kanzawai, Tetranychus pacificus, Tetranychus telarius*
15 *und Tetranychus urticae,*

- aus der Ordnung der Nematoden wie Wurzelgallennematoden, z.B. *Meloidogyne hapla, Meloidogyne incognita, Meloidogyne javanica, Zysten bildende Nematoden, z.B. Globodera rostochiensis, Heterodera avenae, Heterodera glycines, Heterodera schachtii, Heterodera trifolii, Stöck- und Blattälchen, z.B. Belonolaimus longicaudatus, Ditylenchus destructor, Ditylenchus dipsaci, Helicotylenchus multicinctus, Longidorus elongatus, Radopholus similis, Ro-*
20 *tylenchus robustus, Trichodorus primitivus, Tylenchorhynchus claytoni, Tylenchorhynchus dubius, Pratylenchus neglectus, Pratylenchus penetrans, Pratylenchus curvatus und Pratylenchus goodeyi.*

- 30 Die Regulation des Wachstums von Pflanzen kann durch die bereits weiter oben erwähnten Wachstumsregulatoren erfolgen oder durch den Einsatz von Dünger.

- Eine bevorzugte Ausführungsform des oben genannten Verfahrens ist
35 ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen.

- Alle oben genannten Verfahren können dadurch realisiert werden, daß man eine eine erfindungsgemäße SC bzw. SE Formulierung entsprechend verdünnt und auf den jeweiligen Schädling oder die vor
40 dem jeweiligen Schädling zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert an sich appliziert, wobei die jeweilige SC oder SE-Formulierung noch einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten kann.

- 45 Hierbei kann die Applikation der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bzw. der Substanzen kann im Vorauf- oder im Nachauf- verfahren erfolgen. Sind die entsprechenden Wirkstoffe für ge-

wisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die verdünnten SC- bzw. SE-Formulierungen mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die agrochemischen Wirkstoffe auf die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0.001 bis 3.0, vorzugsweise 0.01 bis 1.0 kg/ha.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand von Beispielen erläutert, ist aber nicht auf diese beschränkt:

15 Beispiel 1

A) Herstellen des Anhydrates

2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamid wurde am Ende der Synthese als heiße xylolische Lösung erhalten. Bei langsamem Abkühlen kristallisierte der Wirkstoff aus Xylol nahezu vollständig aus. Nach Filtration wurde durch Trocknen im Vakuumtrockenschrank restliches Xylol entfernt, wodurch der Wirkstoff in Form des Anhydrates anfiel. Die physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

B) Herstellen des Hydrates

1g 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamid anhydrates wurde bei 40°C in 20 ml THF gelöst und im Anschluß in 20 ml Wasser gegossen. Das ausgefallene Material wurde abgesaugt und bei 40°C im Trockenschrank getrocknet. Die physikalischen Eigenschaften des so hergestellten 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamid Monohydrates sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

35

C) Analytik der Umwandlung Hydrat/Anhydrat

Die IR Spektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden entweder als KBr-Presslinge präpariert oder mit einer sogenannten Single-Reflexions-Diamant-ATR-Messeinheit (Durascope, Firma Resultec) vermessen.

Bei der Vermessung mittels der Single-Reflexions-Diamant-ATR-Messeinheit wurde die den zu untersuchenden Feststoff enthaltende Suspension auf eine Tonscherbe oder ein Filterpapier appliziert. Der nach der Entfernung des Wassers verbleibende Feststoff wurde

im Anschluß auf die Single-Reflexions-Diamant-ATR-Messeinheit aufgetragen.

Die in den Abbildungen 1 bis 4 gezeigten IR-Spektren (s.a. Tabelle 1) verdeutlichen weiterhin die Unterschiede 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidmonohydrates und 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidanhdrates. IR-Spektroskopie kann somit für die Überprüfung der Umwandlungsgrades herangezogen werden.

10

Die in den Abbildungen 5 bis 6 gezeigten Röntgenpulverdiagramme (s.a. Tabelle 1) wurden nach Standardmethoden aufgenommen, wie sie z.B. in H.P. Klug und L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures (1974) oder R. Jenkins und R.L. Snyder, X-Ray Powder Diffractometry (1996) beschrieben sind. Die Messungen wurden mit Cu-K α -Strahlung an einem Siemens D-5000 Diffraktometer im Bereich der Diffraktionswinkel $2\theta = 4^\circ - 35^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.02° durchgeführt.

20 Tabelle 1

| | Anhydrat [C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O] | Hydrat [C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O ₂] |
|--|--|--|
| Molgewicht | 343,2 g/mol | 361,2 g/mol |
| 25 Schmelzpunkt (DSC) | 145,2°C | endotherm 80-92°C weiterer Peak bei 145,2°C |
| Dichte | 1,42 g/mol | 1,43 g/mol |
| 30 Röntgenreflexe (2 θ Grad) Cu-K α | 18; 22,5; 9,5; 6 | 27,2; 18,5; 10,5; 7 |
| IR-Absorption | 1650cm ⁻¹ | 1660cm ⁻¹ , 3391cm ⁻¹ , 800cm ⁻¹ , |
| Wassergehalt | < 1% | 5% |

35 Beispiel 2

Die Handelsnamen der für die Formulierung des Hydrates/Anhydrates aus Beispiel 1 verwendeten Hilfstoffe sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

40

Tabelle 2

| Name | chem. Bezeichnung | Bezugsquelle |
|---------------------------|--|------------------------------|
| Silikon [®] SRE | Silikonölemulsion | Wacker Chemie |
| 45 Wettol [®] D1 | Kondensationsprodukt ans Phenolsulfonsäure, Harnstoff und Formal- dehyd | BASF Aktiengesell- schaft |

| Name | chem. Bezeichnung | Bezugsquelle |
|--------------------|---|-------------------------|
| Pluronic® PE 10500 | EO/PO-Blockcopolymer | BASF Aktiengesellschaft |
| 5 Proxel® GXL | wässrige Dipropylenglycol Lösung enthaltend 20% 1,2-Benzisothiazolin-3-on | ICI |

A) Formulierungen des Anhydrates

10

500 g des 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamid-anhydrates wurden zu einer Mischung von 30 g Wettol D1, 40 g Pluronic PE 10500, 4 g Proxel GXL, 50 g Propylenglykol und 5 g Silikon SRE in ca. 300 ml Wasser gegeben. Nach kurzem Rühren wurde
 15 die Mischung mit 2 l/h durch eine Dyno-Mühle KDL (1.2 mm Perlen, Mahlraum 1,2l) gepumpt. Bereits nach kurzer Zeit verstopfte die Mühle und musste abgeschaltet werden. Die in der Vorlage aufgefangene Suspension begann sich ebenfalls zu verfestigen.

20 B) Formulierungen des Hydrates

25

500 g des 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidmonohydrates wurden wie unter A) beschrieben zusammen mit Hilfsmitteln angesetzt. Nach kurzem Rühren wurde die Mischung mit 2 l/h durch
 eine Dyno-Mühle KDL (1.2 mm Perlen, Mahlraum 1,2l) gepumpt. Der
 Mahlvorgang konnte ohne Probleme durchgeführt werden. Ein Verstopfen der Mühle oder eine Kristallisation im Vorlagebehälter konnte nicht beobachtet werden. Nach acht Mahlpassagen war eine
 ausreichende Teilchenfeinheit von 70 % < 2 µm (Malvern Mastersizer) erreicht, d.h. der Teilchendurchmesser von 70% der Teilchen
 30 ist < als 2 µm.

C) Charakterisierung und Vergleich der hergestellten Formulierungen

35

Während bei der unter Beispiel 2 A) beschriebenen Vorgehensweise noch während der Herstellung ein lehmartiger Kristallbrei entstand (Formulierung A), der verworfen werden musste, entstand in dem unter B) beschriebenen Verfahren (Formulierung B) eine lager-
 40 stabile Formulierung, in der keine weitergehende Kristallisation beobachtet wurde.

Die Messung der Partikelgröße der hergestellten Formulierung B wurde mit einem Malvern Mastersizer vorgenommen (s. Tabelle 3).

45

Angegeben ist der prozentuale Anteil der Partikel kleiner als 2µm.

Tabelle 3

| | nach 0 h | nach 1 Mo- nat [20°C] | nach 6 Mo- naten [20°C] | nach 1 Mo- nat [40°C] |
|---|----------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 5 Teilchen- durchmesser [% < 2µm] | 79 | 79 | 79 | 75 |

Beispiel 3

10 Herstellung des Hydrates durch Direktumwandlung

A) Mechanisches Verfahren

15 25 kg des des 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamid-anhydrats werden zu einer Mischung von 1,5 kg Wettol® D1, 2 kg Pluronic® PE 10500, 200 g Proxel® GXL, 2,5 kg Propylenglykol und 250 g Silikon® SRE in ca. 15 l Wasser gegeben.

20 Zur Umwandlung in das Hydrat wurde die Mischung mehrfach durch eine Rotor-Stator-Mühle vom Typ PuC (Spaltweite 0.2 mm, Durchsatz 200-300 l/h) gegeben. Nach jeder Passage wurde der Umwandlungsgrad vom Anhydrat in das Hydrat mittels IR-Spektroskopie überprüft. Nach 4-7 Passagen war die Umwandlung vollständig. Die anschliessend durchgeführte Feinmahlung mittels Dyno-Mühle verlief
25 problemlos. Es wurde spezifikationsgerechte lagerstabile Ware erhalten.

B) Thermisches Verfahren

30 25 kg des 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamid-anhydrates werden gemäss der unter 3 A) beschriebenen Rezeptur mit Hilfsmitteln und Wasser in einem beheizbaren Rührbehälter angesetzt. Die Mischung wurde bei 50°C mit einem Propellerrührer 5 h gerührt. Die Kontrolle mittels IR-Spektroskopie zeigte, dass nach
35 diesem Zeitraum eine vollständige Umwandlung in das Hydrat erfolgt war. Nach Abkühlen auf 30°C erfolgte Mahlung in einer Rührwerks-Kugelmühle (Typ Dyno) und führte nach 8 Passagen bei einem Durchsatz von 100 l/h zu spezifikationsgerechtem Produkt.

40 Beschreibung der Abbildungen:

Abbildung 1: IR-Spektrum von 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidhydrat (1800cm⁻¹ bis 600cm⁻¹)

21

Abbildung 2: IR-Spektrum von 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidanhidrat (4000cm⁻¹ bis 500cm⁻¹)

Abbildung 3: IR-Spektrum von 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidmonohydrates (1800cm⁻¹ bis 600cm⁻¹)

Abbildung 4: IR-Spektrum von 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidmonohydrates (4000cm⁻¹ bis 500cm⁻¹)

10 Abbildung 5: Röntgenpulverdiffraktogramm des 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidmonohydrates [Bedingungen: Step: 0.020° - Step time: 4.5 s - WL1: 1.54056 - Temp.: 25°C (Room)]

15 Abbildung 5: Röntgenpulverdiffraktogramm des 2-Chloro-N-(4'-chloro-biphenyl-2-yl)-nicotinamidmonohydrates [Bedingungen: Step: 0.020° - Step time: 4.5 s - WL1: 1.54056 - Temp.: 25°C (Room)]

20

25

30

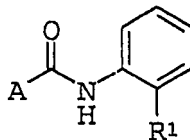
35

40

45

Patentansprüche:

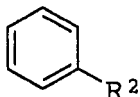
1. Kristalline Hydrate substituierter Nicotinsäureanilid-Derivate der Formel I



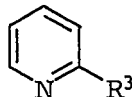
(I)

worin

A für



(A1)



(A2)

- R¹ für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist,
- R² für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,
- R³ für Trifluormethyl oder Chlor steht.
2. Hydrate nach Anspruch 1, die in Form der Monohydrate vorliegen.
3. Verfahren zur Herstellung von Hydraten nach Anspruch 1 oder 2, welches die folgenden Schritte umfasst:
- a) Lösen des Anhydrides von I in einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel; und
- b) Präzipitation des Hydrates von I durch Zugabe von Wasser.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel Dioxan, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon oder Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel verwendet.

23

5. Verfahren zur Herstellung von Hydraten nach Anspruch 1 oder 2, welches die folgenden Schritte umfasst:
 - 5 a) Vermischen einer das Anhydrat von I enthaltenden organischen Lösung mit Wasser;
 - b) Erhitzen der in Schritt a) hergestellten Mischung auf eine Temperatur von 30-150°C;
 - 10 c) Abkühlen der hergestellten Lösung.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als organisches Lösungsmittel Benzol, Toluol, Xylol, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon oder Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel verwendet.
15
7. Verfahren zur Herstellung von Hydraten nach Anspruch 1 oder 2, welches die folgenden Schritte umfasst:
 - 20 a) Vermischen des festen Anhydrates von I mit Wasser;
 - b) Erhitzen der in Schritt a) hergestellten Mischung auf eine Temperatur von 30-150°C bis das Anhydrat in das Hydrat umgewandelt ist; oder
25 c) Inkubation der in Schritt a) hergestellten Mischung, wobei diese Scherkräften ausgesetzt wird, bis das Anhydrat in das Hydrat umgewandelt ist.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, wobei die in Schritt a) hergestellte Mischung mit Formulierungshilfsmitteln versetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man
35 die Lösung in Schritt a) von 30-70°C inkubiert.
10. Suspensionskonzentrat, enthaltend als wesentliche Komponente das Hydrat gemäß Anspruch 1 oder 2.
- 40 11. Mehrphasige wässrige Suspoemulsion enthaltend als wesentliche Komponente das Hydrat gemäß Anspruch 1 oder 2.
12. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Suspensionskonzentrat nach Anspruch 10 oder eine mehrphasige, wässrige Suspoemulsion nach
45 Anspruch 11 verdünnt und auf den jeweiligen Schädling oder

24

die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert.

- 5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Suspensionskonzentrat oder die Suspoemulsion jeweils mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten.
- 10 14. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen und gleichzeitiger Bekämpfung von unerwünschtem Insekten- oder Milbenbefall und/oder zur Regulation des Wachstums von Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Suspensionskonzentrat nach Anspruch 10 oder eine mehrphasige, wässrige Suspoemulsion nach Anspruch 11 verdünnt und auf den jeweiligen Schädling oder die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert, wobei das Suspensionskonzentrat oder die Suspoemulsion jeweils mindestens einen weiteren agrochemischen Wirkstoff enthalten können.

20

25

30

35

40

45

Abbildung 1

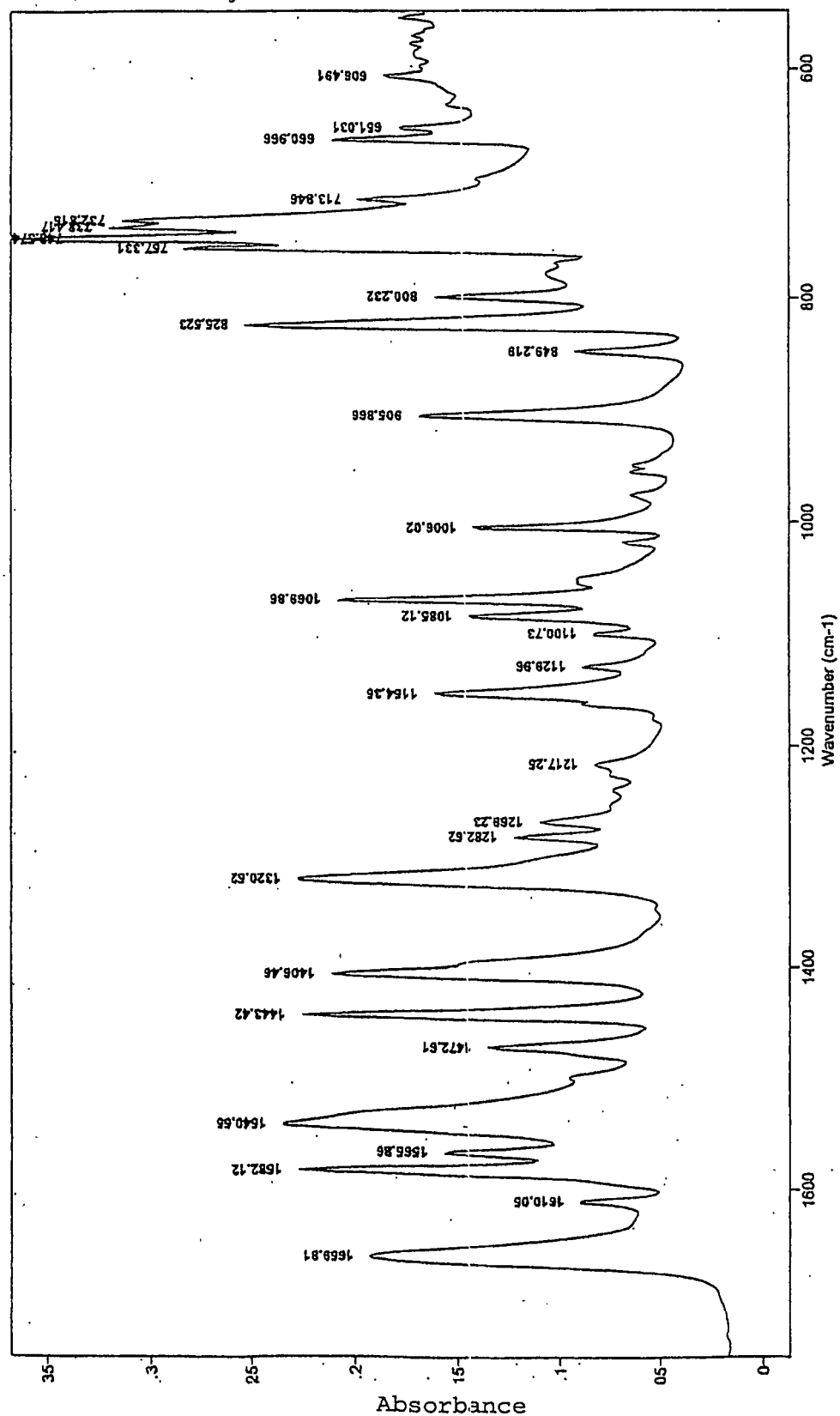


Abbildung 2

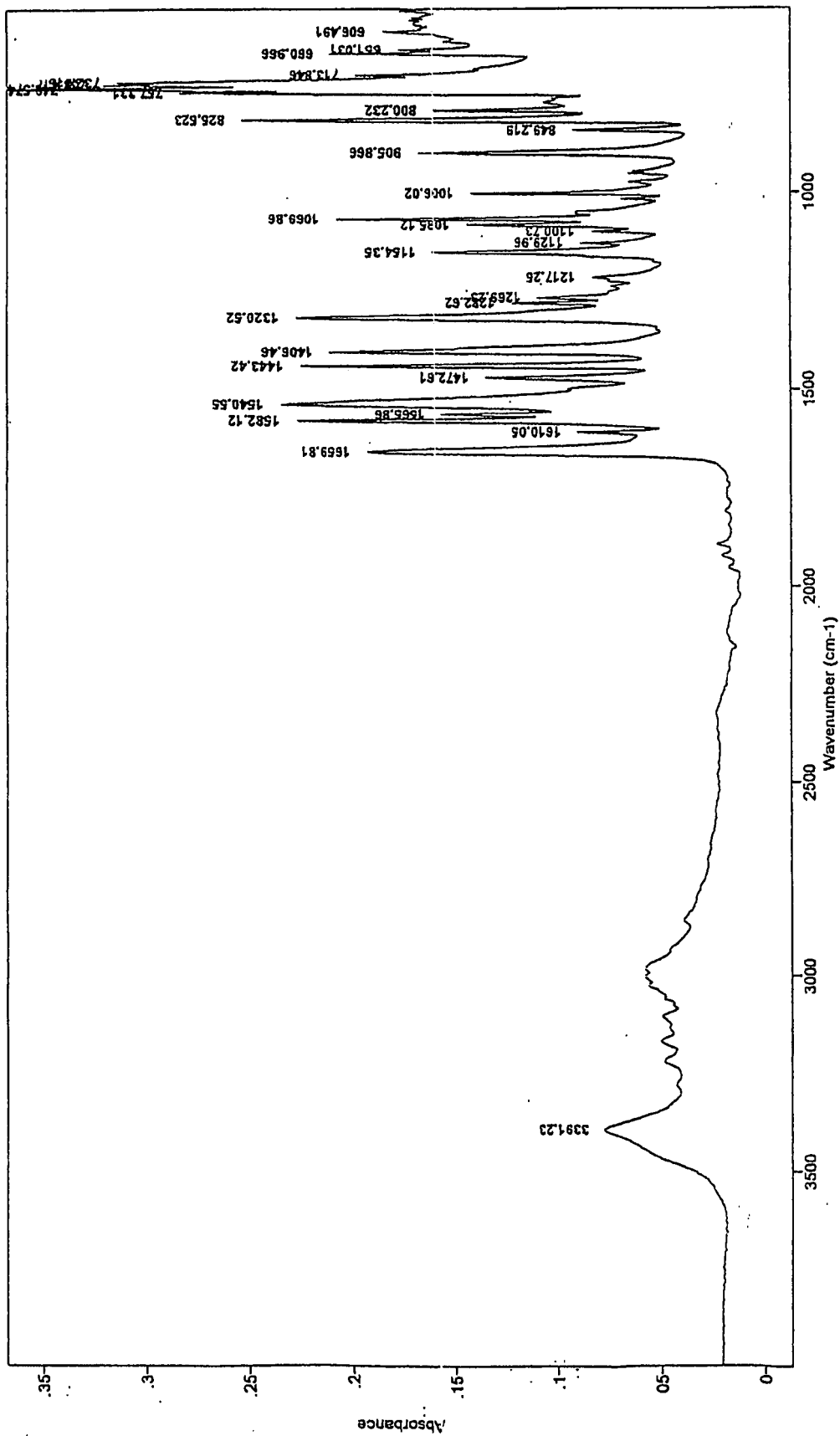


Abbildung 3

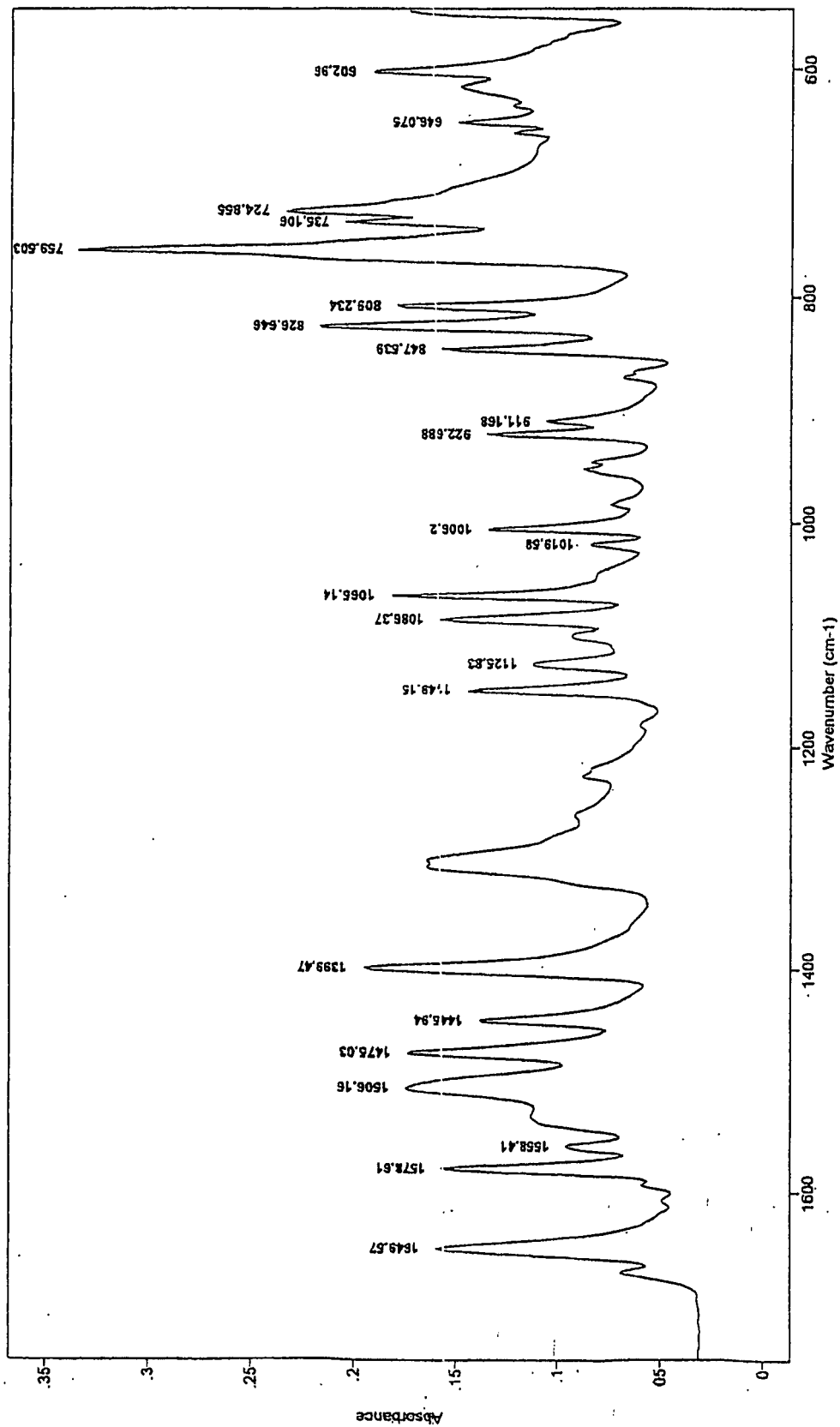
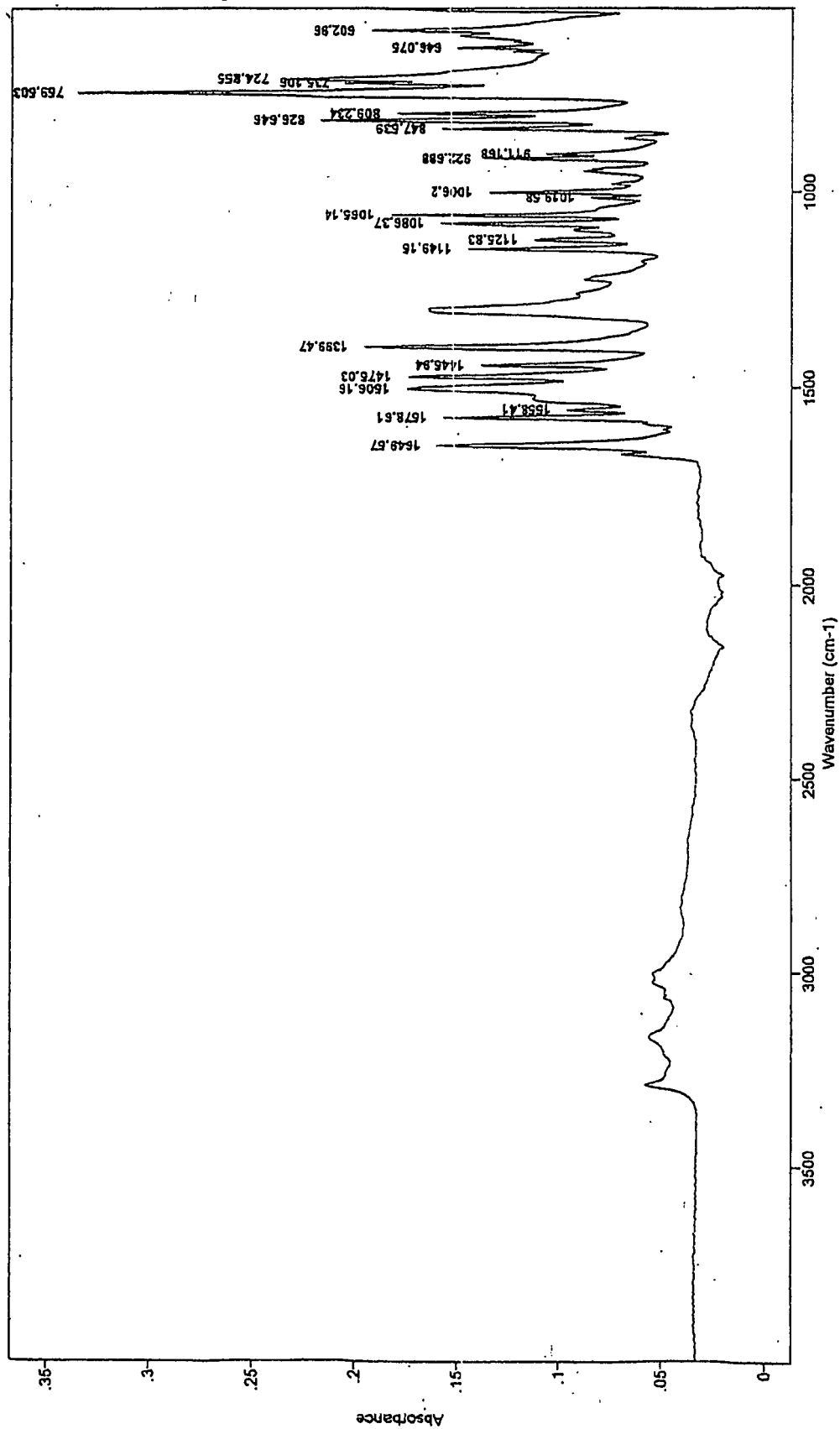


Abbildung 4



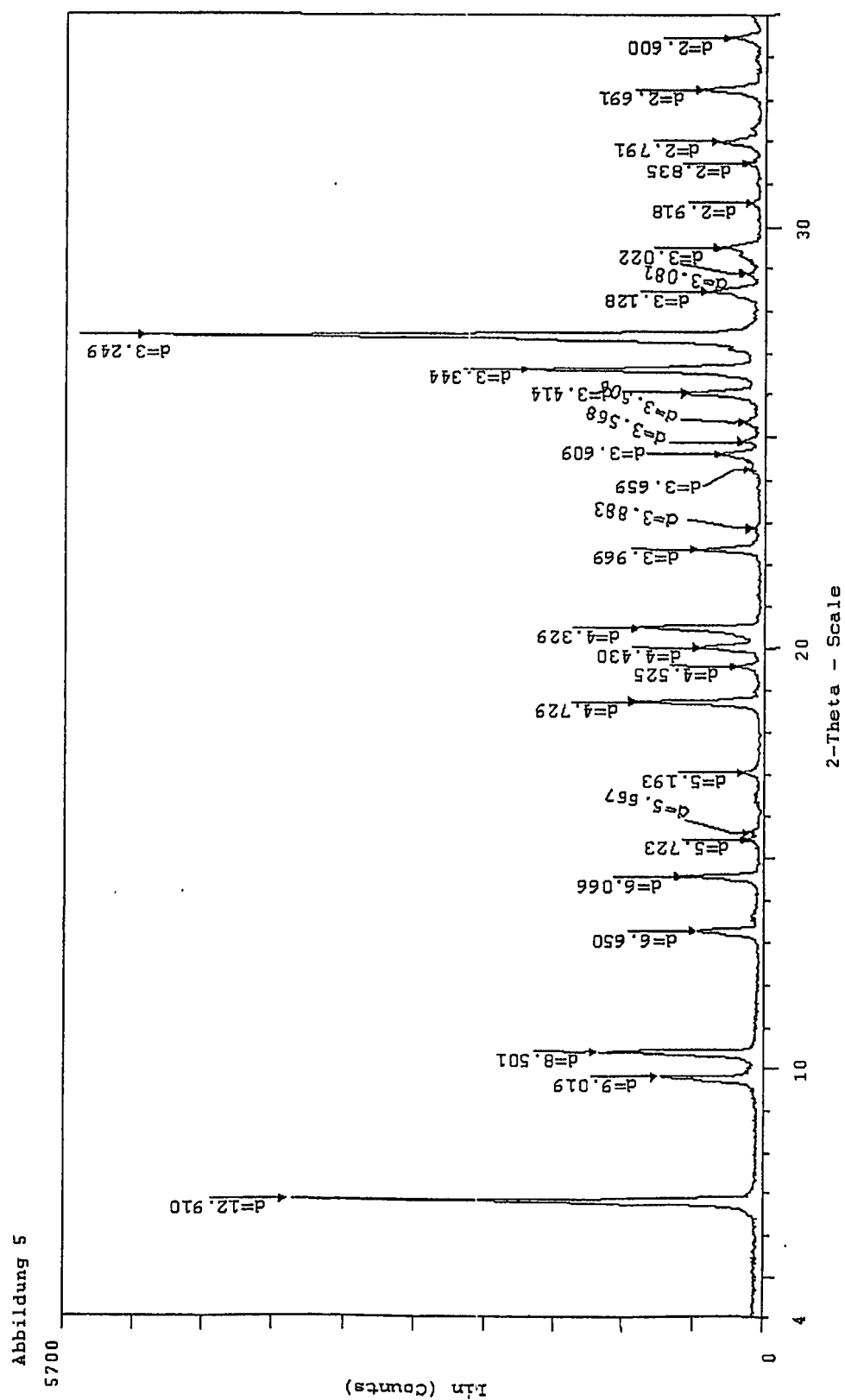
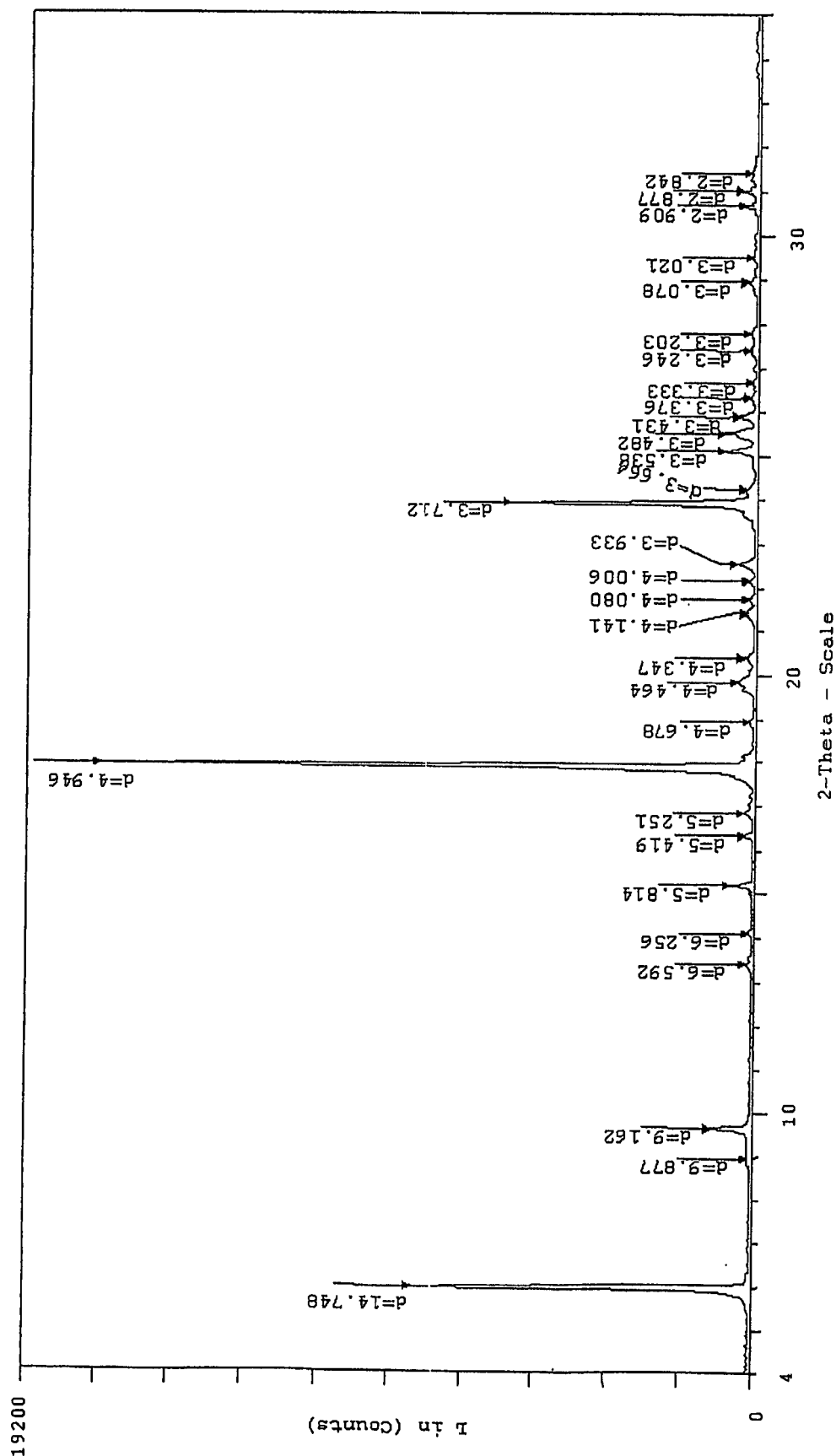


Abbildung 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/10320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D213/82 C07C233/64 A01N43/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | WO 99 31979 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); EICKEN KARL (DE); LORENZ GISELA () 1 July 1999 (1999-07-01) page 6, line 30 - line 32 page 13, line 14 - line 26 page 17, line 10 - page 18, line 45 page 20, line 18 - line 34; claims 1-10 | 1-14 |
| A | WO 95 15690 A (BAYER AG ; WIRTH WOLFGANG (DE); WANGERMANN KLAUS (DE); BOTTA ARTUR) 15 June 1995 (1995-06-15) page 7, line 7 - line 21; claim 1; table 3 | 1-14 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2002

Date of mailing of the international search report

06/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hanisch, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10320

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9931979 | A | 01-07-1999 | AU 750310 B2 | 18-07-2002 |
| | | | AU 2273199 A | 12-07-1999 |
| | | | BR 9813573 A | 10-10-2000 |
| | | | CA 2313479 A1 | 01-07-1999 |
| | | | CN 1282207 T | 31-01-2001 |
| | | | WO 9931979 A1 | 01-07-1999 |
| | | | EP 1047300 A1 | 02-11-2000 |
| | | | HU 0100732 A2 | 28-06-2001 |
| | | | JP 2001526187 T | 18-12-2001 |
| | | | PL 341317 A1 | 09-04-2001 |
| | | | SK 8142000 A3 | 18-01-2001 |
| | | | TW 431861 B | 01-05-2001 |
| | | | US 6350765 B1 | 26-02-2002 |
| | | | ZA 9811557 A | 19-06-2000 |
| WO 9515690 | A | 15-06-1995 | DE 4331416 A1 | 14-06-1995 |
| | | | AU 1240995 A | 27-06-1995 |
| | | | WO 9515690 A1 | 15-06-1995 |
| | | | ZA 9409788 A | 01-01-1995 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10320

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D213/82 C07C233/64 A01N43/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07D C07C A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | WO 99 31979 A (SCHELBERGER KLAUS ; BASF AG (DE); EICKEN KARL (DE); LORENZ GISELA ()) 1. Juli 1999 (1999-07-01) Seite 6, Zeile 30 - Zeile 32 Seite 13, Zeile 14 - Zeile 26 Seite 17, Zeile 10 - Seite 18, Zeile 45 Seite 20, Zeile 18 - Zeile 34; Ansprüche 1-10 --- | 1-14 |
| A | WO 95 15690 A (BAYER AG ; WIRTH WOLFGANG (DE); WANGERMANN KLAUS (DE); BOTTA ARTUR) 15. Juni 1995 (1995-06-15) Seite 7, Zeile 7 - Zeile 21; Anspruch 1; Tabelle 3 ----- | 1-14 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. November 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hanisch, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

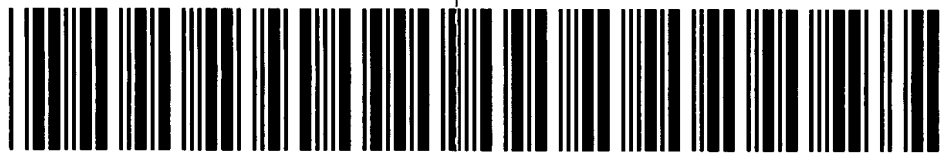
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inventor's Aktenzeichen

PCT/EP 02/10320

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9931979 A | 01-07-1999 | AU 750310 B2 | 18-07-2002 |
| | | AU 2273199 A | 12-07-1999 |
| | | BR 9813573 A | 10-10-2000 |
| | | CA 2313479 A1 | 01-07-1999 |
| | | CN 1282207 T | 31-01-2001 |
| | | WO 9931979 A1 | 01-07-1999 |
| | | EP 1047300 A1 | 02-11-2000 |
| | | HU 0100732 A2 | 28-06-2001 |
| | | JP 2001526187 T | 18-12-2001 |
| | | PL 341317 A1 | 09-04-2001 |
| | | SK 8142000 A3 | 18-01-2001 |
| | | TW 431861 B | 01-05-2001 |
| | | US 6350765 B1 | 26-02-2002 |
| | | ZA 9811557 A | 19-06-2000 |
| WO 9515690 A | 15-06-1995 | DE 4331416 A1 | 14-06-1995 |
| | | AU 1240995 A | 27-06-1995 |
| | | WO 9515690 A1 | 15-06-1995 |
| | | ZA 9409788 A | 01-01-1995 |

IDS REFERENCES



☐ FOR



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

under Rule 112 EPC

Application Number
EP 04 76 3247

| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
|--|--|---|---|
| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC) |
| | On request of the applicant the present search report has been drawn up for claims 1,2,6-11,13,14 (all in parts) and claims 3-5, 12 (completely) relating to the second invention listed in the IPER, namely a method for treating plants in need of growth promotion, comprising applying to said plants, to the seeds from which they grow or to the locus in which they grow, a non-phytotoxic, effective plant growth promoting amount of an amide compound having formula I in which A is (A2). | | INV. A01N37/22 A01N37/18 A01N37/50 A01N43/08 A01N43/16 A01N43/32 A01N43/40 A01N43/54 A01N43/58 A01N43/76 A01N43/78 A01N43/88 A01N47/24 |
| X | WO 03/029219 A (BASF AG [DE]; BRATZ MATTHIAS [DE]; WIGGER AUGUST [DE]; ERK PETER [DE];) 10 April 2003 (2003-04-10) | 1-14 | |
| Y | * page 1, lines 1-40 * * page 3, line 10, - page 4, line 5 * * page 11, lines 31-40 * * page 13, lines 1-10 * * page 16, line 30, -page 17, line 10 * * page 1, line 1 ~ line 40 * | 10-14 | |
| Y | WO 99/63813 A2 (NOVARTIS AG [CH]; NOVARTIS ERFIND VERWALT GMBH [AT]; ZURFLUEH RENE [CH] 16 December 1999 (1999-12-16) * page 1- page 2 * Compound (I) + Compound (IIB) * page 6 * * claim 1 * | 10-14 | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC) A01N |
| Y | WO 97/10716 A (BASF AG [DE]; BAYER HERBERT [DE]; SAUTER HUBERT [DE]; KOEHLE HARALD [D] 27 March 1997 (1997-03-27) * page 34 * * page 42- page 44 * * claims 8, 14-15 * | 10-14 | |
| -/- | | | |
| Place of search Munich | | Date of completion of the search 5 July 2007 | Examiner ROMANO-GOETSCH, R |
| CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons B : member of the same patent family, corresponding document | | | |

EPO FORM 1503 01.82 (P04C64)



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT
under Rule 112 EPC

Application Number
EP 04 76 3247

| DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | |
|--|---|----------------------------------|---|
| Category | Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages | Relevant to claim | CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (IPC) |
| A | WO 97/08952 A (BASF AG [DE]; EICKEN KARL [DE]; KOEHLE HARALD [DE]; RETZLAFF GUENTER) 13 March 1997 (1997-03-13) * page 14, lines 1-14 * * page 22 * Anwendungsbeispiel 1 * ----- | 1-14 | |
| | | | TECHNICAL FIELDS SEARCHED (IPC) |
| | | | |
| Place of search | | Date of completion of the search | Examiner |
| Munich | | 5 July 2007 | ROMANO-GOETSCH, R |
| CATEGORY OF CITED DOCUMENTS | | | |
| <p>X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons S : member of the same patent family, corresponding document</p> | | | |

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C04)

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 04 76 3247

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

05-07-2007

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 03029219 | A | 10-04-2003 | AT 290530 T | 15-03-2005 |
| | | | BR 0212685 A | 19-10-2004 |
| | | | CA 2460654 A1 | 10-04-2003 |
| | | | CN 1558901 A | 29-12-2004 |
| | | | DK 1432685 T3 | 30-05-2005 |
| | | | EP 1432685 A1 | 30-06-2004 |
| | | | ES 2238610 T3 | 01-09-2005 |
| | | | HU 0402129 A2 | 28-01-2005 |
| | | | JP 2005511517 T | 28-04-2005 |
| | | | MX PA04002036 A | 07-06-2004 |
| | | | NZ 531778 A | 27-04-2007 |
| | | | PT 1432685 T | 29-07-2005 |
| | | | US 2004249164 A1 | 09-12-2004 |
| | | | ZA 200403112 A | 25-04-2005 |
| WO 9963813 | A2 | 16-12-1999 | AR 030006 A1 | 13-08-2003 |
| | | | AT 359706 T | 15-05-2007 |
| | | | AT 279111 T | 15-10-2004 |
| | | | AU 743663 B2 | 31-01-2002 |
| | | | AU 4507299 A | 30-12-1999 |
| | | | BR 9911004 A | 20-02-2001 |
| | | | CA 2333267 A1 | 16-12-1999 |
| | | | CN 1304288 A | 18-07-2001 |
| | | | CN 1494828 A | 12-05-2004 |
| | | | DE 69921123 D1 | 18-11-2004 |
| | | | DE 69921123 T2 | 10-11-2005 |
| | | | EP 1085806 A2 | 28-03-2001 |
| | | | ES 2229719 T3 | 16-04-2005 |
| | | | HU 0102750 A2 | 28-12-2001 |
| | | | JP 2002517410 T | 18-06-2002 |
| | | | NZ 508517 A | 26-11-2002 |
| | | | PL 345124 A1 | 03-12-2001 |
| | | | PT 1085806 T | 31-01-2005 |
| | | | RU 2208316 C2 | 20-07-2003 |
| | | | TR 200003671 T2 | 21-02-2002 |
| | | | TR 200102940 T2 | 21-06-2002 |
| | | | TR 200103300 T2 | 21-06-2002 |
| | | | TR 200103301 T2 | 21-06-2002 |
| | | | TW 539535 B | 01-07-2003 |
| | | | US 2001000339 A1 | 19-04-2001 |
| WO 9710716 | A | 27-03-1997 | AT 204134 T | 15-09-2001 |
| | | | AU 721957 B2 | 20-07-2000 |
| | | | AU 7212996 A | 09-04-1997 |
| | | | BR 9610574 A | 06-07-1999 |
| | | | CA 2230140 A1 | 27-03-1997 |

EPO FORM P0459

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

ANNEX TO THE EUROPEAN SEARCH REPORT ON EUROPEAN PATENT APPLICATION NO.

EP 04 76 3247

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned European search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

05-07-2007

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9710716 A | | CN 1196657 A | 21-10-1998 |
| | | CZ 9800881 A3 | 12-08-1998 |
| | | DK 859549 T3 | 08-10-2001 |
| | | EP 0859549 A1 | 26-08-1998 |
| | | ES 2162096 T3 | 16-12-2001 |
| | | GR 3036850 T3 | 31-01-2002 |
| | | HU 9802728 A2 | 01-02-1999 |
| | | IL 123632 A | 06-12-2000 |
| | | JP 11511469 T | 05-10-1999 |
| | | NL 350017 I1 | 01-04-2004 |
| | | NZ 319577 A | 28-01-2000 |
| | | PL 325972 A1 | 17-08-1998 |
| | | PT 859549 T | 28-02-2002 |
| | | SK 38198 A3 | 04-11-1998 |
| | | TW 384208 B | 11-03-2000 |
| | | US 6169056 B1 | 02-01-2001 |
| | | ZA 9607964 A | 31-03-1998 |
| WO 9708952 A | 13-03-1997 | AT 203873 T | 15-08-2001 |
| | | AU 710757 B2 | 30-09-1999 |
| | | AU 6986696 A | 27-03-1997 |
| | | BR 9610131 A | 06-04-1999 |
| | | CA 2228589 A1 | 13-03-1997 |
| | | CN 1197373 A | 28-10-1998 |
| | | CZ 9800642 A3 | 12-08-1998 |
| | | EP 0849994 A1 | 01-07-1998 |
| | | HU 9900795 A2 | 28-07-1999 |
| | | IL 123423 A | 08-08-2001 |
| | | JP 11514974 T | 21-12-1999 |
| | | NZ 318391 A | 30-08-1999 |
| | | PL 325330 A1 | 20-07-1998 |
| | | SK 28198 A3 | 04-11-1998 |
| | | US 6130224 A | 10-10-2000 |
| | | ZA 9607463 A | 04-03-1998 |

EPO FORM P0458

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82